

TARTU ÜLIKOOL  
LOODUS- JA TEHNOLOOGIATEADUSKOND

Keemia instituut  
Füüsikalise keemia õppetool

Martin Kooga

Tahkeoksiidsete kütuseelementide valmistamine  
infiltreerimismeetodil: paagutusprogrammi optimeerimine ning  
valmistatud tahkeoksiidsete kütuseelementide ühikrakkude  
elektrokeemiline karakteriseerimine

Bakalaureusetöö (12 EAP)

Juhendaja(d): Vanemteadur Gunnar Nurk

Teadur Kadi Lillmaa

Kaitsmisele lubatud .....

Juhendaja .....

*allkiri, kuupäev*

Tartu 2018

## **Tahkeoksiidsete kütuseelementide valmistamine infiltreerimismeetodil: paagutusprogrammi optimeerimine ning valmistatud tahkeoksiidsete kütuseelementide ühikrakkude elektrokeemiline karakteriseerimine**

Infiltreerimise meetodit kasutades valmistati tahkeoksiidsed kütuseelemendid mille põhikomponent oli samaariumiga dopeeritud tseeriumoksiid  $\text{Sm}_{0.15}\text{Ce}_{0.85}\text{O}_{2-\delta}$  (SDC), millesse infiltreeriti  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{VO}_{3-\delta}$  (LSV) materjali. Uuriti kahe erineva paagutusprogrammi ja varieeritud Pd katalüsaatori massiprotsendi mõju ühikrakkude elektrokeemilistele omadustele. Elektrolüütmaatriksi poorusust uuriti kasutades skaneerivat elektronmikroskoopi. Valmistatud ühikrakud karakteriseeriti elektrokeemiliselt, mõõtes tsükliliseid voltamperogramme ning impedantsspektreid.

Leiti, et ühikraku termograviomeetrilise analüüsi tulemuste põhjal optimeeritud temperatuuriprogrammiga paagutamine suurendab ühikraku võimsustihedust võrreldes optimeerimata programmiga paagutatud ühikrakuga.

**CERCS: T140 energeetika, T150 Materjalitehnoloogia**

**Keywords: calcination, solid oxide fuel cell**

## **Manufacture of solid oxide fuel cells with the infiltration method: optimization of the sintering program and electrochemical characterization of the prepared solid oxide fuel cells**

In this study solid oxide fuel cells (SOFC) mainly comprised of  $\text{Sm}_{0.15}\text{Ce}_{0.85}\text{O}_{2-\delta}$  (SDC) single cells had  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{VO}_{3-\delta}$  (LSV) material infiltrated into them. The influence of two different sintering temperature programs as well as varying the amount of Pd catalyst to the electrochemical activities of the cells has been investigated. Structures of the prepared porous electrolyte scaffolds were characterized, using scanning electron microscopy. Prepared solid oxide cells were electrochemically characterized using impedance spectroscopy and cyclic voltammetry.

It was found that sintering a single cell with a thermogravimetrically optimized temperature program increases the power density of the cell compared to a cell sintered with an unoptimized program.

**CERCS: T140 energy research, T150 Material technology**

## SISUKORD

SISSEJUHATUS .....	4
1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE .....	5
1.1. Tahkeoksiidne kütuseelement .....	5
1.1.1 Tööpõhimõte.....	5
1.1.2 Elektrolüüt .....	6
1.1.3. Katood .....	7
1.1.4. Anood .....	8
1.2. Infiltreerimise ehk immutamise meetod .....	10
1.3. Elektrokeemilised ja füüsikalised analüüsimeetodid.....	11
1.3.1. Tsükliline voltamperomeetria .....	11
1.3.2. Impedantsspektroskoopia .....	12
1.3.2. Paagutamine ja termogravimeetria .....	14
2. EKSPERIMENDI METOODIKA.....	16
2.1. Tahkeoksiidse kütuseelemendi valmistamine.....	16
2.2 Tahkeoksiidse kütuseelemendi elektrokeemiline karakteriseerimine.....	19
3. KATSETULEMUSED JA ARUTELU .....	21
3.1. Paagutusprogrammi mõju ühikraku füüsikalistele ja elektrokeemilistele omadustele..	21
3.2. Pd koguse mõju ühikrakkude elektrokeemilisele käitumisele.....	26
3.2.1. Elektrokeemiline käitumine vesinikkütuse korral .....	26
3.2.2. Elektrokeemiline käitumine metaankütuse korral .....	33
3.2.3. Infiltreerimismeetodi võimalikud weakohad, mis vähendavad reprodutseeritavust	38
KOKKUVÕTE .....	39
TÄNUAVALDUSED.....	40
KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU .....	41
SUMMARY .....	42

## SISSEJUHATUS

Inimkonna energiavajadus on viimastel aastakümnetel järjest kiireneva tempoga suurenenud ning ei ole põhjust arvata, et see lähitulevikus vähenema hakkab. Enamiku vajaminevast energiast saadakse fossiilkütustest, kuid sellega on kaasnenud probleemid keskkonnaga. Otsitakse vähem reostust põhjustavaid ning taastuvaid energiaallikaid. Üheks tuleviku energiaallikaks on potentsiaalselt tahkeoksiidne kütuseelement (TOKE). TOKE-d on elektrokeemilised seadmed, millel on kõrge efektiivsustegur (60-75%), sest nendega saab keemilise reaktsiooniga muundada keemilist energiat elektrienergiaks ilma mehhaaniliste vaheetappideta.

Antud bakalaureusetöö eesmärkideks oli valmistada infiltreerimise meetodil tahkeoksiidseid kütuseelemente kasutades kahte erinevat paagutuse temperatuuriprogrammi ning uurida nende mõju valmistatud ühikrakkude füüsikalistele ja elektrokeemilistele omadustele. Teiseks tähtsaks eesmärgiks oli analüüsida infiltreerimise meetodi reprodutseeritavust.

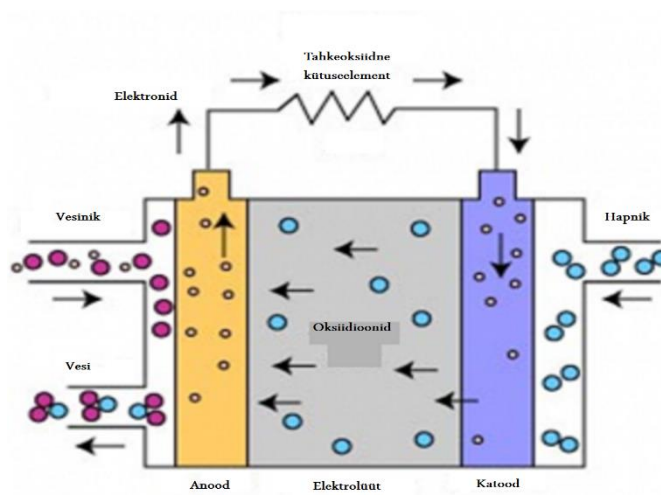
# 1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE

## 1.1. Tahkeoksiidne kütuseelement

### 1.1.1 Tööpõhimõte

Tahkeoksiidne kütuseelement (TOKE) on kõrge efektiivsusega elektrokeemiline seade, mis muundab keemilise energia elektrienergiaks. TOKE on traditsioonilistest elektrienergia tehnoloogiatest (nt soojuselektrijaamad ning sisepõlemismootoriga töötavad elektrigeneraatorid) kasulikum, sest puuduvad vaheetapid, mille käigus keemiline energia muundatakse esmalt soojusenergiaks, seejärel mehhaaniliseks energiaks ning viimaks elektrienergiaks. Esimene TOKE leiutati Nernsti ja tema kolleegide poolt 19. sajandi lõpus. Rohkem kui sajandi jooksul on TOKE tehnoloogia märgatavalt edasi arenenud ning eriti palju uurimistööd on tehtud TOKE komponentide materjalide arendamises [1,2].

Tahkeoksiidne kütuseelement koosneb kolmest põhikomponendist: (i) elektrolüüt, mis on kahe poorse elektroodi, (ii) katoodi ja (iii) anoodi, vahel (Skeem 1). Elektrokeemiline rakk on ühendatud välisesse vooluahelasse elektrikontaktidega. Katoodil toimub välisest vooluahelast tulevate elektronide mõjul hapniku redutseerumine oksiidioonideks, mis juhitakse omakorda läbi elektrolüüdi anoodile. Anoodil leiab aset kütuse (nt. vesinik, metaan, etanool) oksüdeerumine, mille käigus moodustunud vabad elektronid liiguvad tagasi välisesse vooluahelasse ja kõrvalproduktid (nt. vesi, süsinikdioksiid) eemaldatakse süsteemist. Elektrokeemilised reaktsioonid katoodil ja anoodil toimuvad kuni katoodil on piisavalt hapnikku ja anoodil kütust [1,2,3].



Skeem 1. TOKE põhimõtteskeem

TOKE põhilised eelised võrreldes traditsiooniliste elektritootmise süsteemidega on kõrge elektriline kasutegur (umbes 60-75 %) ning keskkonnale kahjulikke heitgaaside ( $\text{NO}_x$  ja  $\text{SO}_x$ ) vähesus. Kõrge töötemperatuur võimaldab lisaks vesinikule kasutada teisi süsivesinikkütuseid, näiteks süsinikmonooksiidi ja metaani. Tahkeoksiidse kütuseelemendi efektiivsus on võimalik veelgi tõsta, kasutades reaktsioonil tekkivat soojusenergiat ning põletades jääkgaase ja kasutamata kütust gaasiturbiinis. TOKE töötab vibratsioonideta ning on palju vaiksem kui traditsioonilised elektri generaatorid [1,2].

TOKE laialdasemat levikut turul takistab hetkel TOKE toodetava elektrienergia liiga kõrge hind ning süsteemi kehva ajaline stabiilsus. TOKE puuduseks on ka kõrge töötemperatuurist tingitud pikk süsteemi sisse- ja väljalülitamise aeg. Nimetatud puudustest hoolimata on mitmed ettevõtted arendanud viimaste aastakümnete jooksul välja tahkeoksiidseid kütuseelemente ning sellel tehnoloogial põhinevaid elektrit tootvaid süsteeme. Esimene ettevõtte, keda saatis edu oli Westinghouse/Siemens, kus valmistati 1997. aastal TOKE süsteemi, mis töötas võimsusega 100 kW/h üle 12000 tunni [4]. Senini suurima finantsilise edu on saavutanud Bloom Energy, kus valmistatakse tuhandetest TOKE ühikrakkudest kokku ühendatud 250 kW suuruseid mooduleid, mida on omakorda võimalik ühendada mitme MW suurusteks süsteemideks. Kütusena kasutatakse nendes süsteemides metaani. Kuna TOKE moodulid ja toetavad lisainstrumendid on kallid, pakub firma ka võimalust süsteemi 15 aastat rentida, makstes toodetud elektrienergia eest kindlaksmääratud hinda [5].

Tahkeoksiidse kütuseelemendi puudustele otsitakse tänapäeval endiselt aktiivselt lahendusi. Üks potentsiaalne võimalus on TOKE töötemperatuuri alandamine 200 °C võrra. Madalam töötemperatuur võimaldab kasutada suuremat valikut odavamaid roostevabast terasest valmistatud konstruktsioonimaterjale, aeglustub TOKE komponentide degradeerumine ning lüheneb süsteemi sisse- ja väljalülitamise aeg. Sellest tulenevalt on viimastel aastakümnetel arendatud keskmistemperatuurseid tahkeoksiidseid kütuseelemente, mis töötavad temperatuurivahemikus 600-700 °C [2]. Aktiivselt otsitakse TOKE ajalise stabiilsuse parandamiseks ka uusi alternatiivseid materjale, mis töötaksid efektiivselt ka keskmistemperatuursetes vahemikes. Enamasti on kommertsiaalses kasutuses olevate TOKE-de materjalid optimeeritud töötamiseks temperatuurivahemikes 900-1000°C.

### 1.1.2 Elektrolüüt

Elektrolüüdi funktsioon tahkeoksiidse kütuseelemendis on oksiidioonide juhtimine

katoodilt anoodile. Oksiidioonid läbivad elektrolüüdi liikudes ühest võresõlmdefektist teise. Sellise omadusega materjale nimetatakse oksiidioonjuhtideks. TOKE elektrolüüdimaterjal peab lisaks kõrgele oksiidioonjuhtivusele olema stabiilne nii oksüdeerivas kui ka redutseerivas keskkonnas ning ei tohi olla elektronjuht. Elektrolüüdi lähtematerjali üheks omaduseks peab olema ka hea töödeldavus, mis võimaldab valmistada õhukest, tugevat ja gaasitihedat (mitte poorset) TOKE vahekihti, mis peab vastu suurtele temperatuurikõikumistele. Majanduslikust aspektist on oluline võimalikult madal hind.

Esimene TOKE elektrolüüt valmistati tsirkooniumoksiidist. Ütriumiga stabiliseeritud tsirkooniumoksiid ( $\text{Zr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-\delta}$ )(YSZ) on seni kõige eelistatum ja uuritum TOKE elektrolüüdi materjal. Samas, erinevate oksiidide ioonjuhtivuse ja temperatuuri sõltuvuse uurimisel on leitud, et YSZ ei ole parim oksiidiooni juht ning leidub mitmeid teisi potentsiaalselt paremaid materjale. Senini on olnud ütriumiga stabiliseeritud tsirkooniumoksiidi eelisteks võrreldes teiste elektrolüüdimaterjalidega madalam elektronjuhtivus, madalam hind, hea stabiilsus redutseerivas atmosfääris ning lihtsam töötlusprotsess.

Tseeriumoksiidil baseeruvad elektrolüüdimaterjalid sobivad paremini keskmises temperatuurivahemikus (600-800 °C) töötavatele TOKE-dele. Dopeeritud tseeriumoksiidil on 500 °C juures kõrge ioonjuhtivus ning madal elektrijuhtivus. Põhiliste dopantidena kasutatakse tseeriumoksiidis gadoliiniumoksiidi ( $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ) ja samaariumoksiidi ( $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ). Antud materjalide põhiliseks puuduseks on efektiivsuse langus kõrgematel temperatuuridel suurenenud elektronjuhtivuse tõttu.

Tseeriumoksiidil ja tsirkooniumoksiidil baseeruvatest materjalidest on uuem perovskiit-tüüpi struktuuriga lantaani ja strontsiumiga dopeeritud gallium-magneesiumoksiid  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (LSGM), millel on märgatavalt suurem ioonjuhtivus. Selle materjali üks suur eelis on kõrge ioonjuhtivus ka madalamatel temperatuuridel (alla 500 °C). LSGM-i puudusteks on aga mõnevõrra kehvemad mehhaanilised omadused, võrreldes teiste levinud materjalidega, ning keerukas valmistamisprotsess.

### 1.1.3. Katood

Katoodil toimub hapniku molekulide dissotseerimine aatomiteks ja seejärel redutseerimine oksiidioonideks.



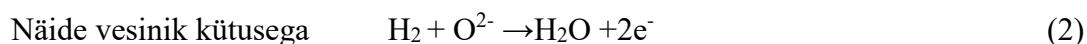
Tahkeoksiidse kütuseelemendi katood peab vastama järgmistele füüsikalistele ja keemilistele omadustele: kõrge elektrijuhtivus (nii oksiidioon- kui ka elektronjuhtivus), optimaalne poorsus hapniku transpordiks reaktsioonitsentritesse, kõrge katalüütiline aktiivsus hapniku redutseerimisel ja hea kokkusobivus teiste TOKE komponentidega. Kokkusobivuse all mõeldakse näiteks sarnaseid soojuspaisumistegurite väärtusi, elektrolüüdimaterjali ja/või võimalike vahekihtidega. Esimese TOKE katoodi materjalina kasutati plaatina, mis vastab eelmainitud nõuetele, kuid on kallis. Väärismetalli kasutamine elektrienergia tootmiseks ei ole majanduslikult otstarbekas. Alternatiivsed TOKE katoodimaterjalid on perovskiitse struktuuriga oksiidid, mis on märgatavalt odavamad ning on katoodile vajalike füüsikaliste ja keemiliste omadustega [1].

Enim levinud katoodimaterjal on lantaaniga dopeeritud strontsium-mangaanoksiid  $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_{3-\delta}$  (LSM). Kahjuks on LSM piiratud elektrokeemilise aktiivsusega, sest selle oksidiioonjuhtivus on võrdlemisi madal, millest tulenevalt kasutatakse LSM ja elektrolüüdi komposiitkatode. Lai LSM-i kasutuse levik on tingitud eelkõige materjali keemilisest stabiilsusest YSZ elektrolüüdiga 1000 °C töötemperatuuril.

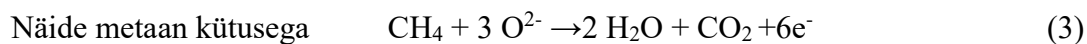
Keskmistel töötemperatuuridel töötavatel ning tseeriumoksiidelektrolüütidel põhinevate TOKE-de katoodina kasutatakse LSM asemel näiteks lantaan-strontsium-koobaltoksiidi  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  (LSC). LSC-l on madalamal töötemperatuuril LSM-ist kõrgem katalüütiline aktiivsus. Kasutades YSZ elektrolüüti koos LSC katoodiga tekivad probleemid, sest katoodmaterjal ning elektrolüüdimaterjal reageerivad omavahel paagutustemperatuuril, moodustades mittejuhtiva  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  oksidi. Antud probleemi saab vältida, kasutades tseeriumoksiidil põhinevat vahekihti elektrolüüdi ja katoodi vahel või kasutades tseeriumoksiidist valmistatud elektrolüüti [1].

#### 1.1.4. Anood

Anoodil toimub kütuse oksüdeerimine (võrrandid 2 ja 3). Reaktsioon toimub anoodi sisemuses niinimetatud kolme faasi piirpinnal. Tegemist on piirpinnaga, kus saavad kokku elektronjuhtiv faas, näiteks Ni, ioonjuhtiv faas, näiteks YSZ, ning tagatud on kütuse juurdepääs reaktsioonitsentrisse läbi poorse struktuuri.







Sarnaselt katoodile, sobivad anoodiks materjalid, millel on kõrge ioon- ja elektrijuhtivus, kütuse oksüdeerimiseks vajalik katalüütiline aktiivsus ning optimaalne poorsus kütuse transportiks reaktsioonitsentritesse ning tekkinud jääkproduktide transpordiks anoodi maatriksist välja. Anoodiioonjuhtivus tagab oksiidioonide levimise anood-elektrolüüt piirpinnal ja aktiivkihis Kõrge elektronjuhtivus võimaldab elektroodil toimuva reaktsiooni tulemusel tekkinud elektronide liikumist välisesse vooluahelasse.

Hetkel on anoodimaterjalide korral üheks tähtsaimaks otsitavaks omaduseks ajaline stabiilsus. Anood peab kõrgel töötemperatuuril pikka aega efektiivselt töötama ning pidama vastu suurtele temperatuuri muutustele (süsteemi sisse- ja väljalülitamisel muutub temperatuur toatemperatuurist töötemperatuurini ja vastupidi). Anoodis ei tohi toimuda faasimuutusi, kuna need põhjustavad elektroodis sisepingeid ning viivad anoodi purunemiseni. Anood ei tohi reageerida ega seguneda teiste TOKE komponentidega. TOKE töötamisel moodustuvad reaktsiooniproduktid ei või takistada edasisi reaktsioone ega suurendada oomilist takistust [1].

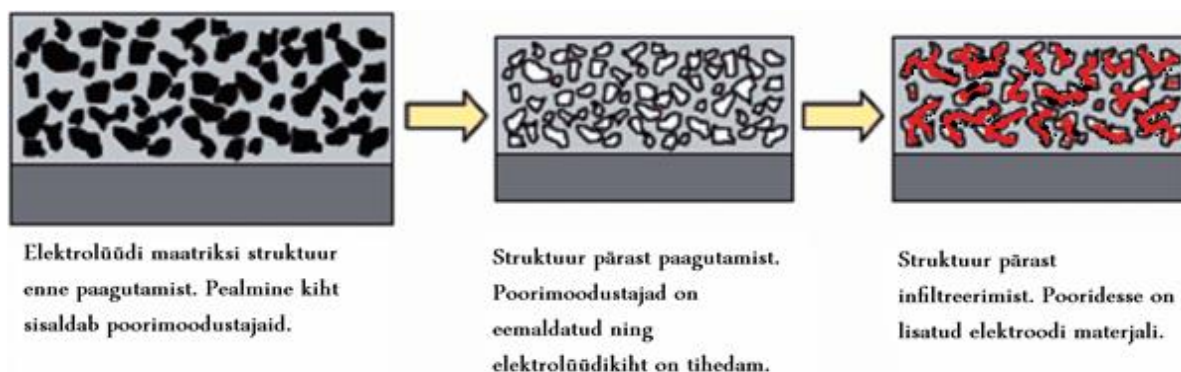
Levinuimaks anoodmaterjaliks on nikkel-ütriumoksiidiga stabiliseeritud tsirkooniumoksiidi (Ni-YSZ) komposiitsegu. Materjali suure populaarsuse põhjusteks on head katalüütilised omadused, keemiline stabiilsus teiste TOKE komponentide suhtes ning suhteliselt madal hind [6]. Ni-YSZ anoodi suurimaks puuduseks on süsiniku sadenemine niklile ja kolme faasi piirpindadele ning reaktsioonipinna blokeerumine eelnevalt reformimata süsivesinikkütuste korral [1]. Kütused, mis sisaldavad väävli, kahjustavad samuti TOKE nikkelanoodi. Väikesest väävli kontsentratsioonist piisab selleks, et anood kahjustuks ning TOKE efektiivsus langeks [7]. Kõrgemad väävli kontsentratsioonid muudavad TOKE ühikraku kasutuskõlbmatuks ühe tunnise töötamisega. Kuna diiselmootor ja maagaas sisaldavad väävli, on nende otsene TOKE-s kasutamine keeruline ning need kütused vajavad eelnevat lisatöötlust [1].

Viimastel aastakümnetel on uuritud ka teisi alternatiivseid anoodmaterjale, näiteks fluoriit- või perovskiit-tüüpi oksiididest valmistatud keraamilisi materjale ( $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{TiO}_{3-\delta}$ ). Keraamilise anoodi põhikomponendiks on harilikult metallioksiid, mille Ni-st madalam katalüütiline aktiivsus takistab süsivesinikkütustest süsiniku sadestumist. Keraamiline anood on ka Ni-anoodidest vähem tundlik teiste kütuselisandite, näiteks väävli, suhtes. Lisaks on keraamiline anood erinevalt

Ni-st ka oksüdeerivas keskkonnas suhteliselt hea elektronjuht. Perovskiitse struktuuriga anoodi üheks suureks puudujäägiks on madalam katalüütiline aktiivsus kui niklil põhineval anoodil. Lahenduseks on lisada väikene kogus katalüsaatorit, näiteks Ni, Pt, Pd, Rh, Fe ja/või Ce, mis alandab märkimisväärselt anoodi takistust. Näiteks infiltreerimise meetodil valmistatud  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$  anoodiga TOKE ühikraku polarisatsioonitakistus vähenes töötemperatuuril 800 °C vesiniku keskkonnas  $2.20 \, \Omega \, \text{cm}^2$  -lt  $0.14 \, \Omega \, \text{cm}^2$  -le, kui anoodi struktuuri infiltreeriti 5 wt%  $\text{CeO}_2$  ja 0.5 wt% Pd katalüsaatoreid [8].

## 1.2. Infiltreerimise ehk immutamise meetod

Üheks alternatiiviks TOKE elektrootide valmistamiseks klassikalisele kahe materjali pulbri segamise ja koospaagutamise kõrval on infiltreerimise ehk immutamise meetod, mis koosneb kahest põhilisest etapist. Esimeseks sammuks on poorse elektrolüütmaatriksi valmistamine. Selleks tehakse lintvalu protsessil soovitud elektrolüüdpulbrit sisaldavad kiled. Üks kiledest tehakse poorsem lisades pastale poorimoodustajat. Elektrolüüdi kile lamineeritakse kahe poorimoodustajat sisaldava elektrolüüdi kile vahele ning paagutatakse kõrgel temperatuuril. Paagutamise käigus põleb välja poorimoodustaja ning moodustub poorne elektrolüüdimaatriks. Elektrolüüdimaatriksi poorset struktuuri saab varieerida kasutades erinevat hulka ja erineva osakese suurusega poorimoodustajaid. Teise sammuna infiltreeritakse ehk immutatakse elektrolüüdi maatriksisse elektrone juhtivaid elektrootimaterjale, mis katavad ühtlaselt poorse elektrolüüdi maatriksi pinna. (Skeem 2)



**Skeem 2.** Infiltreerimise ehk immutamise meetodi põhimõtteline skeem [9]

Infiltreerimise meetodi põhilised eelised on: lai elektrootmaterjalide valik, lihtsasti kontrollitav elektrooti mikrostruktuur ning väike (vähem kui 30 massiprotsenti) perovskiitse oksiidi kogus, mis on vajalik TOKE efektiivseks tööks sobiliku elektrooti juhtivuse saavutamiseks.

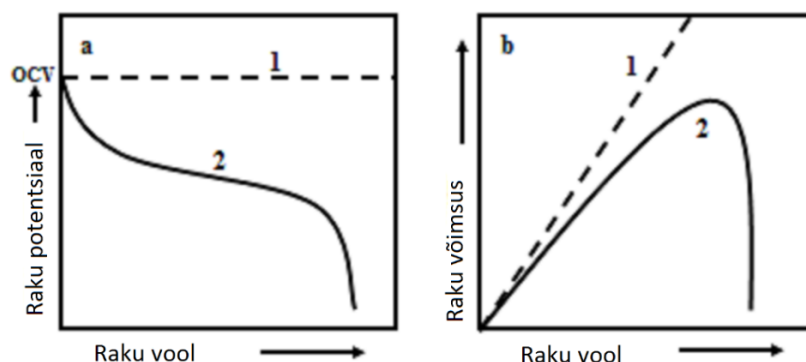
Kontroll elektroodide poorsuse üle on väga tähtis, et saavutada optimaalne kolme faasi piirpindade kontsentratsioon. On oluline, et elektroodide poorsus ja ka juhtivus ei muutuks ka peale kõrgete paagutustemperatuuride rakendumist.

Teoreetiliselt on infiltreerimismeetodi reprodutseeritavus väga hea, sest poorse elektrolüüdimaatriksi valmistamiseks kasutatakse lintvalu meetodil valmistatud toorkilet ning paagutamine on hästi kontrollitav. See kõik kindlustab, et elektronjuhtiv perovskiitne oksiid infiltreeritakse identsesse poorsesse maatriksisse. Samas, kirjanduslikest allikatest on võimalik leida eri tööühikute poolt valmistatud peaaegu identsete ühikrakkude vägagi erinevaid mõõtmistulemusi, mille põhjuseks ongi eeldatavasti mõningal määral erineva poorse elektrolüüdimaatriksi kasutamine [10].

### **1.3. Elektrokeemilised ja füüsikalised analüüsimeetodid**

#### 1.3.1. Tsükliline voltamperomeetria

Tsükliline voltamperomeetria (CV) on elektrokeemiline analüüsimeetod, milles muudetakse süsteemi potentsiaali lineaarselt ning registreeritakse sellele vastav voolutiheduse muutus. Potentsiaali varieeritakse defineeritud laotuskiirusega eelnevalt kindlaksmääratud potentsiaalst lõpppotentsiaalini ning seejärel tagasi algusesse. Vajadusel tsüklit korratakse. Tahkeoksiidses kütuseelemendis oleks ideaaljuhul süsteemi potentsiaali sõltuvus voolutihedusest konstantne (Joonis 3, joon 1). Reaalsetes süsteemides on potentsiaali-voolutiheduse sõltuvuste graafikul kolm nähtavat piirkonda, kus kolme eri protsessi tekitatud potentsiaalikaod on eristatavad (Joonis 3, joon 2). Madala voolutiheduse piirkonnas on põhiliseks potentsiaalikaod põhjuseks aktivatsiooniline takistus ehk laenguülekanne aeglus, mida iseloomustab potentsiaali järsk langus voolu kasvamisel. Keskmiste voolutiheduste piirkonnas on potentsiaali suurimaks mõjutajaks oomilise takistuse tekitatud kaod. Väga kõrgete voolutiheduste korral põhjustab potentsiaali laengut osakeste ebapiisav difusiooni kiirus.



**Joonis 3.** a) Raku potentsiaali ja raku voolu sõltuvus ideaalse (1) ning reaalse töötava (2) raku korral, b) Raku võimsuse ja raku voolu sõltuvus ideaalse (1) ning reaalse töötava (2) raku korral.

Raku potentsiaali ( $E$ ) ja voolutiheduse ( $j$ ) sõltuvusest saab arvutada võimsuse ( $P$ ).

$$P = E \times \varphi \quad (4)$$

TOKE ühikraku potentsiaal katoodi ja anoodi vahel ehk avatud ahela potentsiaal (OCV) on võimalik arvutada lähtuvalt Nernsti võrrandist,

$$E = \frac{RT}{zF} \ln \frac{p_{O_2}(anood)}{p_{O_2}(katood)} \quad (5)$$

kus  $R$  on universaalne gaasikonstant,  $T$  temperatuur,  $z$  üleminevate elektronide arv,  $F$  Faraday arv ning  $p_{O_2}(anood)$  ja  $p_{O_2}(katood)$  hapniku osarõhud vastavalt anoodi-ja katoodiruumis [11].

### 1.3.2. Impedantsspektroskoopia

Elektrokeemiline impedantsspektroskoopia (EIS) on meetod, millega on võimalik karakteriseerida erinevaid elektrokeemilisi süsteeme ning identifitseerida elektrokeemilise protsessi limiteerivaid staadiume.

EISi korral rakendatakse elektrokeemilisele süsteemile vahelduvpotentsiaal. Potentsiaali mõjul tekib süsteemis mõõdetav vahelduvvool. Kui vahelduvpotentsiaali rakendatakse sinusoidaalselt, avaldub vahelduvvool sinusoidaalselt, kuid faasinihkega.

Süsteemi vahelduvpinge avaldub järgmiselt:

$$E_t = E_0 \times \sin(\omega t), \quad (6)$$

kus  $E_t$  on rakendatud potentsiaal,  $t$  on aeg,  $\omega = 2\pi f$  on faasinurk ja  $f$  on vahelduvpinge sagedus.

Süsteemi vahelduvvool avaldub järgmiselt:

$$I_t = I_0 \sin(\omega t + \phi), \quad (7)$$

kus  $I_t$  on avalduv vool,  $\phi$  on potentsiaali ja voolu vaheline faasinihe.

Süsteemi pinge ja voolu vahel tekkinud faasinihke abil saab hinnata domineerivat takistuslikku komponenti.

Ohmi seaduse kaudu saab süsteemile rakendatud pingele ja tekkiva voolu suhtest välja arvutada kompleksimpedantsi, kus impedants on vektor kujul.

$$Z = E_t / I_t = E_0 \sin(\omega t) / I_0 \sin(\omega t + \phi) = Z_0 \sin(\omega t) / \sin(\omega t + \phi) \quad (8)$$

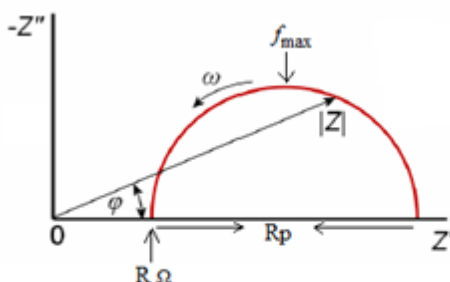
Elektrilise signaali erinevatel sagedustel mõõtmine võimaldab arvutada summaarset kompleksimpedantsi, mis avaldub kompleksmuutujate summana. Kompleksimpedantsi liikmed on  $Z'$  impedantsi reaalosa (reaaltakistus) ning  $Z''$  impedantsi imaginaarosa (mahtuvuslik takistus).

$$Z(\omega) = Z'(\omega) + iZ''(\omega), \quad (9)$$

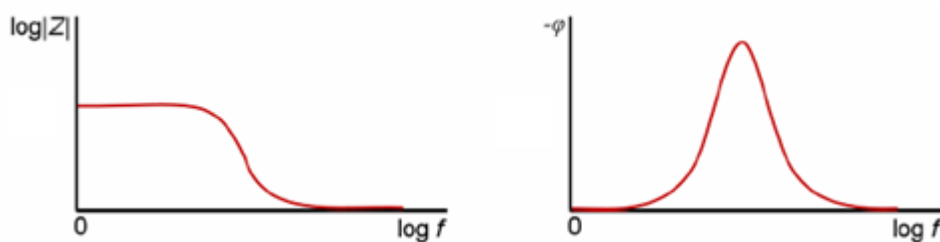
kus  $i = \sqrt{-1}$ .

Väga levinud impedantsi spektroskoopia esitlusviis on Nyquisti graafik, mis kirjeldab impedantsi reaalosa sõltuvust imaginaarosast (Joonis 4).

Takistuse väärtus, kus poolkaar lõikab kõrgema sageduse alas x-telge, määrab ära oomilise takistuse väärtuse  $R_\Omega$ , mis kütuseelemendi korral sõltub kõige rohkem elektrolüüdi paksusest, kuid mida mõjutab ka süsteemi voolukollektorid, kontaktid ja kaablid. X-telje osa, mis jääb poolkaare alla on polarisatsiooniline takistus  $R_p$ .  $R_p$  on anoodi ja katoodi elektrokeemiliste reaktsioonide takistuste summa.



**Joonis 4.** Nyquisti graafik [8]



**Joonis 5.** Bode sõltuvuste graafik [11]

Teine impedantsspektroskoopia tulemuste kujutusviis on Bode sõltuvused (Joonis 5), mis väljendavad impedantsi absoluutväärtuse ning faasinihke sõltuvust sagedusest. Faasinurga väärtuse järgi saab hinnata, millised elektrokeemilised protsessid on uuritavas süsteemis limiteerivaks. Faasinurga ( $-90^\circ$ ) korral on limiteerivaks gaasimolekulide adsorptsioon elektroodi pinnale, ( $-45^\circ$ ) puhul on limiteerivaks staadiumiks massiülekanne ja  $0^\circ$  korral on limiteerivaks etapiks laenguülekanne [12].

### 1.3.2. Paagutamine ja termogravimeetria

Paagutamine on on pulbrist valmistatud objekti tihendamine ja seda viiakse läbi kuumentades objekti temperatuurile mis on 50 – 80 % materjali sulamistemperatuurist. Protsessi käigus pulbri osakesed seotakse homogeenseks või poorseks keraamika kihiks, materjal tiheneb ja moodustub mehaaniliselt tugev ja tahke objekt. Pulbrist valmistatud kilede paagutamine tihedaks keraamiliseks materjaliks teostatakse detailse temperatuuriprogrammi alusel.

Esimene samm temperatuuriprogrammis on mõeldud kergelt lenduva aine, nagu lahusti, ning kergemate orgaaniliste ühendite eemaldamiseks. Toorkile temperatuur tõstetakse toatemperatuurilt temperatuurile üle solvendi aurustumistemperatuuri (kuni  $200^\circ\text{C}$ ) ning hoitakse sellel mõnda aega. Kiire temperatuuri tõstmise juures võib lahusti liiga kiiresti aurustuda ning seetõttu materjali kahjustada.

Teiseks temperatuuriprogrammi sammuks on orgaaniliste sideainete, plastifikaatorite ja dispersantide oksüdatiivne lagundamine. Temperatuuri tõus on soovitatavalt aeglane, mitte üle  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ , et vältida eemalduvate ainete/ühendite keemist, mis võib kahjustada algset poorset keraamilist struktuuri. Oksüdatiivne lagundamine viiakse läbi  $400\text{--}500^\circ\text{C}$  juures.

Kolmandaks etapiks termilise töötamise protsessis on särdamine  $600\text{--}900^\circ\text{C}$  juures. Valitud temperatuuril peab toimuma süsinikujääkide täielik oksüdatiivne lagunemine, aga

samas ei tohi toimuda veel osakeste paakumist. Särdamise käigus vabanetakse süsiniku-jääkidest ja keraamilise materjali pind homogeniseerub keemilises mõttes.

Neljanda sammuna kuumutatakse proov suhteliselt kiiresti paagutustemperatuurini, et vältida väiksemate pulbriosakeste enneaegset paakumist aeglasel temperatuuri tõstmisel. Suuremate objektide korral peab temperatuuri aeglaselt tõstma, et objekti eri osades ei tekiks suurt temperatuurigradiendist tingitud tiheduse erinevust, mis võib pragusid põhjustada.

Viies samm on objekti paagutamine ehk tihendamine stabiilsel temperatuuril. Paagutamise temperatuur valitakse võimalikult madal, mis võimaldaks protsessi mõistliku aja jooksul läbi viia. Kõrgema temperatuuriga toimub tihenemine kiiremini, kuid see võib põhjustada materjaliosakeste suurenemist ning pooride blokeerimist.

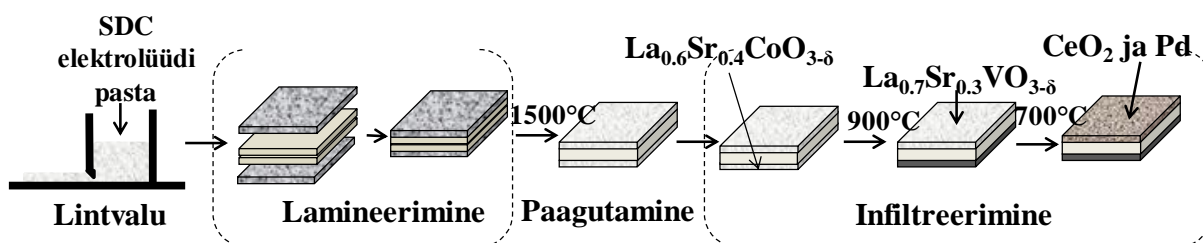
Viimaseks sammuks on proovi jahutamine toatemperatuurini. Tihti hoitakse proovi enne lõplikku toatemperatuurini jahutamist lühikest aeg paagutustemperatuurist madalamal temperatuuril, et vähendada eelnevatest temperatuurimuutustest põhjustatud sisepinget või võimaldada faasimuutusi. Jahutamise kiirus ei tohi olla liiga suur, sest see põhjustaks keraamilise materjali pragunemist.

Termogravimeetria on meetod uuritava objekti massimuutuste uurimiseks sõltuvalt temperatuurimuutustest. Mõõtetulemuste järgi saab taustainformatsiooni olemasolul teatud määral hinnata katseobjektis toimuvaid füüsikalisi ja keemilisi protsesse [13].

## 2. EKSPERIMENDI METOODIKA

### 2.1. Tahkeoksiidse kütuseelemendi valmistamine

Töös kasutatav elektrokeemiline rakk valmistati kasutades infiltreerimise meetodit. Esmalt valmistati elektrolüüdipulbrist lintvalu meetodil õhukesed kiled, mis lamineeriti isostaatiliselt, paagutati, rakendades kahte erinevat paagutamise temperatuuriprogrammi ja moodustunud poorsesse elektrolüüdi võrgustikku infiltreeriti perovskiidse struktuuriga ioon-elektron segajuhtoksiid elektroodimaterjalid. Ülevahtlikult kirjeldab kasutatud infiltreerimise meetodi erinevaid etappe Joonis 6.



Joonis 6. Infiltreerimise meetodi erinevad etapid.

Ühikraku valmistamiseks kasutatavate kilede tõmbamiseks kasutati orgaanilistel solventidel põhinevaid pastasid, mille põhikomponent oli samaariumiga dopeeritud tseeriumoksiidi  $\text{Sm}_{0.15}\text{Ce}_{0.85}\text{O}_{2-\delta}$  (SDC) pulber eripindalaga 23,97 m<sup>2</sup>/g. Elektrolüüdipasta valmistamiseks lisati keraamiline SDC pulber lahustite: ksüleen, (Sigma Aldrich), veevaba etanool, (Merck) ja dispersandi: kalaõli (Sigma Aldrich) segule ning segati rullveskil 24 tundi. Seejärel lisati sideaine Butvaar-98 (Sigma Aldrich) ja segati jällegi 24 tundi rullveskil. Viimasena lisati plastifikaatorid polüetüleenglükool (Sigma Aldrich) ja bensüülbutüülftaal (Merck) ning segati pastat 24 tundi rullveskil. Valmis pastat degaseeriti defektide vältimiseks enne lintvalu protseduuri väga aeglasel (2-4 pööret minutis) segamisel. Poorimoodustajat sisaldav elektrolüüdipasta segati kokku sarnaselt elektrolüüdipastale, kuid koos plastifikaatoritega lisati segule ka poorimoodustaja grafiit (osakese suurusega 2-20 µm, TIMCAL).

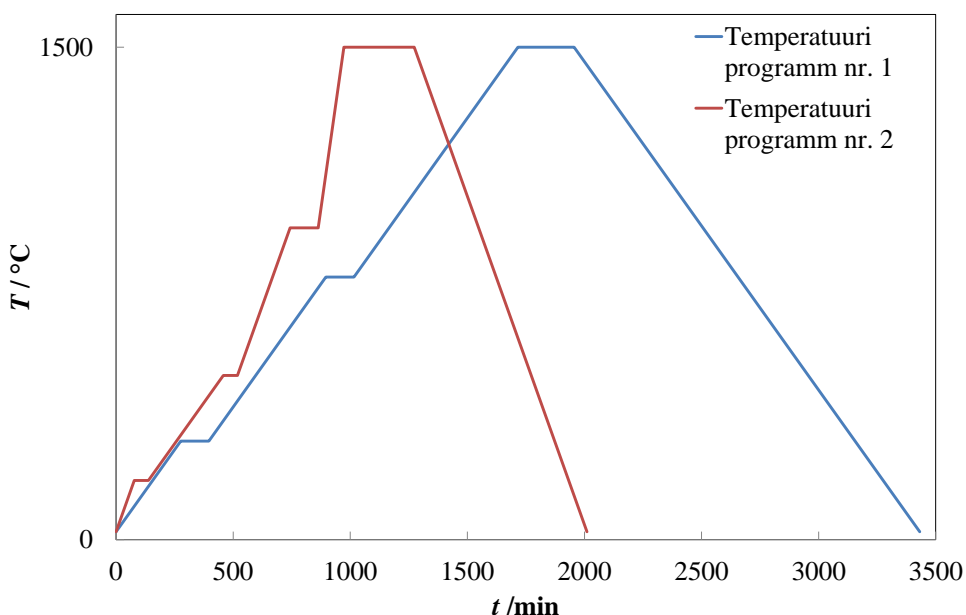
Lintvalu protsess viidi läbi tolmuvas ruumis, kasutades aparatuuri AFA I Automatic Thick Film Coater (MIT Corporation). Kile tõmmati polüetüleentereftalaat kilele kasutades lintvalu meetodit. Elektrolüüdi kile tõmmati teflon alusele. Elektrolüütmembraani valmistamise kile algpaksus määrati oli 400 µm ning poorimoodustajaga elektrolüüdi kile



paksus 300  $\mu\text{m}$ . Mõlemal juhul oli tera lükkekiiruseks 40 mm/s. Toorkiledes sisalduvate solventide välja aurustamiseks kuivasid kiled peale lintvalu protsessi toatemperatuuril 24 tundi.

Elektrolüüdikile ja poorimoodustajaga kiled lamineeriti kasutades isostaatilist pressi (Isostatic laminating system Ils 46, Keko Equipment). Esmalt lamineeriti 50 MPa rõhul 60 °C juures 10 minuti jooksul ühikraku paremaks mehhaaniliseks tugevuseks kaks elektrolüüdi kilet. Elektrolüüdikiled lamineeriti sideainerikas ja -vaene pool vastakuti ning risti tõmbesuundadega. Lamineerimise järgselt lõigati välja 28 mm läbimõõduga ringid. Poorimoodustajaga elektrolüüdikilest lõigati 14 mm läbimõõduga ringid, mis asetati sümmeetriliselt kummalegi poole eelnevalt lamineeritud elektrolüüdikilest ringide keskele ning lamineeriti 5 MPa rõhul 80 °C juures 8 minuti jooksul.

Lamineeritud ühikrakkude toorikud paagutati 1500 °C juures kõrgtemperatuursetes ahjus (Carbolite) poorsete alumiiniumoksiidist plaatide vahel kasutades kahte erinevat paagutamise temperatuuri programmi (Joonis 7). Paagutamise järgselt oli poorsete SDC maatriksite läbimõõt 10,4 mm ning nende vahel oleva tiheda SDC elektrolüüdi läbimõõt 20,8 mm.



**Joonis 7.** Paagutamise temperatuuri programmide termokõverad.

Katoodina kasutati katalüütiliselt aktiivset perovskiitse struktuuriga  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$

(LSC), mis valmistati infiltreerides vastavate nitraadisoolade,  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  ja  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$  ning sidrunhappe vesilahust moolsuhtega 0.8:0.2:1:2 poorsesse SDC maatriksisse. Anoodi elektronjuhtiva katalüütiliselt aktiivse materjalina kasutati samuti perovskiitse struktuuriga oksiidi,  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{VO}_{3-\delta}$  (LSV), mis valmistati samuti infiltreerimise meetodil kasutades vajalike katioonide nitraat- ja ammooniumsooladid,  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  ja  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  ning sidrunhappe vesilahust moolsuhtega 0.7:0.3:1:2. Mõlema vesilahuse molaarne kontsentratsioon oli  $\sim 0.5$  M.

Enne infiltreerimist määrati võimalikult täpselt paagutamise järgse toorelemendi mass. Esmalt infiltreeriti poorsesse SDC maatriksisse  $\sim 30\%$  LSC katoodi. Arvutati vajalik massimuutus, mille korral sobiv LSC massiprotsent oleks saavutatud. Infiltratsioon toimus mitmes etapis, kusjuures igas tsüklis lisati poorsesse maatriksisse paar tilka infiltreerimislahust ning lagundati sadenenud nitraadid  $\sim 450^\circ\text{C}$  juures 30 minuti jooksul. Tsükleid korrati kuni ühikrakku mass suurenes arvutatud kaalu võrra. LSC katood paagutati  $900^\circ\text{C}$  juures 4 h jooksul. Teise poorsesse SDC maatriksisse infiltreeriti sarnaselt katoodi valmistamisega  $\sim 20\%$  LSV anoodi, mis seejärel paagutati  $700^\circ\text{C}$  juures 4 h jooksul. Anoodi aktiveerimiseks lisati LSV pinnale katalüsaatoreid, infiltreerides  $\sim 5\%$   $\text{CeO}_2$ , ( $\sim 1\text{M}$   $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$  vesilahus) ja  $\sim 1\%$  Pd ( $(\text{NH}_3)_4\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  lahus). Mõlemat katalüsaatorit kuumutati eraldi  $450^\circ\text{C}$  juures 30 minutit. Lõputöö raames uuritud TOKE ühikrakkude täpne LSC, LSV,  $\text{CeO}_2$  ja Pd kogused massiprotsentides on toodud Tabelis 1.

**Tabel 1.** Elektrokeemiliselt analüüsitud TOKE ühikrakud.

Ühikrakk	SDC elektrolüüdi paagutamise temperatuuri programm	Infiltratsioon LSC kogus	Infiltratsioon LSV kogus	Infiltratsioon $\text{CeO}_2$ kogus	Infiltratsioon Pd kogus
KE 1	nr.2	23%	19%	5%	0,7%
KE 2	nr.1	23%	17%	6%	0,9%
KE 3	nr.2	24%	18%	6%	2,8%
KE 4	nr.1	22%	18%	6%	2,8%
KE 5	nr.2	23%	18%	4%	2,8%
KE 6*	nr.2	24%	21%	6%	0,7%
KE 7*	nr.2	24%	18%	5%	1,5%

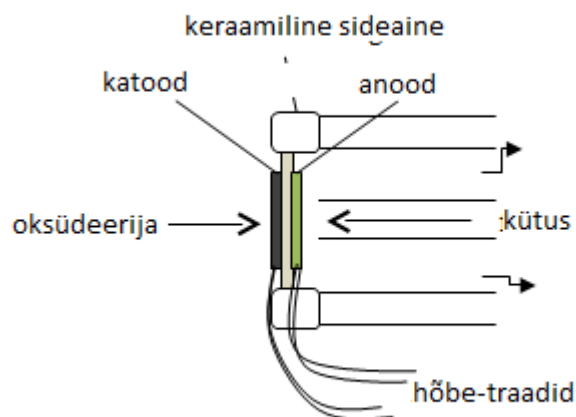
*KE 6\* ja KE 7\* on Kadi Lillmaa poolt valmistatud ühikrakud*

## 2.2 Tahkeoksiidse kütuseelemendi elektrokeemiline karakteriseerimine

Elektriline kontakt ühikraku elektrootodide ja mõõteseadmete vahel saavutati hõbetratidega. Hõbetratide kinnitamiseks elektrootodide külge kasutati hõbepastat (SPI). TOKE ühikrakk kinnitati (anoodi pool allpool) alumiiniumoksiid toru otsa kasutades keraamilist sideainet (Ceramabond 552 - VFG), mis omakorda isoleeris anoodiruumi ümbritsevast keskkonnast muutes selle gaasitihedaks. Alumiiniumoksiiditoru koos ühikrakuga asetati horisontaalselt ahju (Carbolite). Kütuse süsteemi juhtimise lüli ühendati digitaalsete gaaside voolukiiruse mõõtjatega ja hõbe traadid ühendati mõõtesüsteemiga (Gamry Instriment). Läbi alumiiniumoksiiditoru sisemuse juhiti anoodile kütusesegu (Tabel 2) voolukiirusel 100 ml min<sup>-1</sup>. Katood oli avatud ümbritsevale õhuhapnikule, kuid lisaks juhiti katoodi lähedasse ruumi sünteetilist õhku voolukiirusel 100 ml min<sup>-1</sup>. Mõõtesüsteemi põhimõtteline ülesehitus on toodud Joonisel 8. Enne elektrokeemilist karakteriseerimist redutseeriti La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>VO<sub>4-δ</sub> La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>VO<sub>3-δ</sub>-ks.

**Tabel 2.** TOKE ühikraku anoodile suunatud kütusesegu koostised.

Gaasikontsentratsioonid	H <sub>2</sub>		CH <sub>4</sub>		H <sub>2</sub> O		Ar	
	<i>v</i> / ml min <sup>-1</sup>	<i>p</i> / atm	<i>v</i> / ml min <sup>-1</sup>	<i>p</i> / atm	<i>v</i> / ml min <sup>-1</sup>	<i>p</i> / atm	<i>v</i> / ml min <sup>-1</sup>	<i>p</i> / atm
GH <sub>2</sub> 100	100	0.97	0	0		0.03	0	0
GH <sub>2</sub> 80	80	0.776	0	0		0.03	20	0.194
GH <sub>2</sub> 60	60	0.582	0	0		0.03	40	0.388
GH <sub>2</sub> 40	40	0.388	0	0		0.03	60	0.582
GH <sub>2</sub> 20	20	0.194	0	0		0.03	80	0.776
GCH <sub>4</sub> 100	0	0	100	0.97		0.03	0	0
GCH <sub>4</sub> 80	0	0	80	0.766		0.03	20	0.194
GCH <sub>4</sub> 60	0	0	60	0.582		0.03	40	0.388
GCH <sub>4</sub> 40	0	0	40	0.388		0.03	60	0.582
GCH <sub>4</sub> 20	0	0	20	0.194		0.03	80	0.776



**Joonis 8.** Katse põhimõtteline joonis.

Elektrokeemilise karakteriseerimise käigus mõõdeti tsüklilised voltamperogrammid ja impedantsspektrid. Tsüklilised voltamperogrammid mõõdeti laotuskiirusel  $20 \text{ mVs}^{-1}$  potentsiaalide vahemikus avatud ahela potentsiaalist (mis varieerusid erinevatel elementidel) kuni  $0 \text{ V}$ -ni. Mõõdetud ühikraku voolutiheduse potentsiaalisõltuvustest arvutati voolutiheduse sõltuvus võimsustihedusest vastavalt valemile 4. Konstrueeritud  $j$ ,  $P$  sõltuvuse graafikult määrati maksimaalne ühikraku võimsuse väärtus. Kõik andmed parandati elektroodi pindala suhtes ja esitati  $\text{cm}^2$  kohta. Impedantsi sagedusest sõltuvuse spektrid mõõdeti sageduste vahemikus  $500000$  kuni  $0.1 \text{ Hz}$  amplituudil  $5 \text{ mV}$ . Kõik kõverad parandati elektroodi pindala suhtes kasutades ZView programmi. Nyquisti sõltuvustelt määrati  $R_\Omega$  ja  $R_P$  väärtused (Joonis 4). Antud töös teostati mõõtmised töötemperatuuridel  $500^\circ\text{C}$ ,  $550^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$  ja  $650^\circ\text{C}$ . Kütustena kasutati veega niisutatud ( $3\%\text{H}_2\text{O}$ ) vesiniku ning metaani segusid argooniga (Tabel 2). Gaasisegude tähistused koosnevad G tähest, kütuse keemilisest valemist ja selle osakaalu protsendist gaasis. Saadud andmeid töödeldi ZView, CorView, MS Excel ja Notepad programmidega.

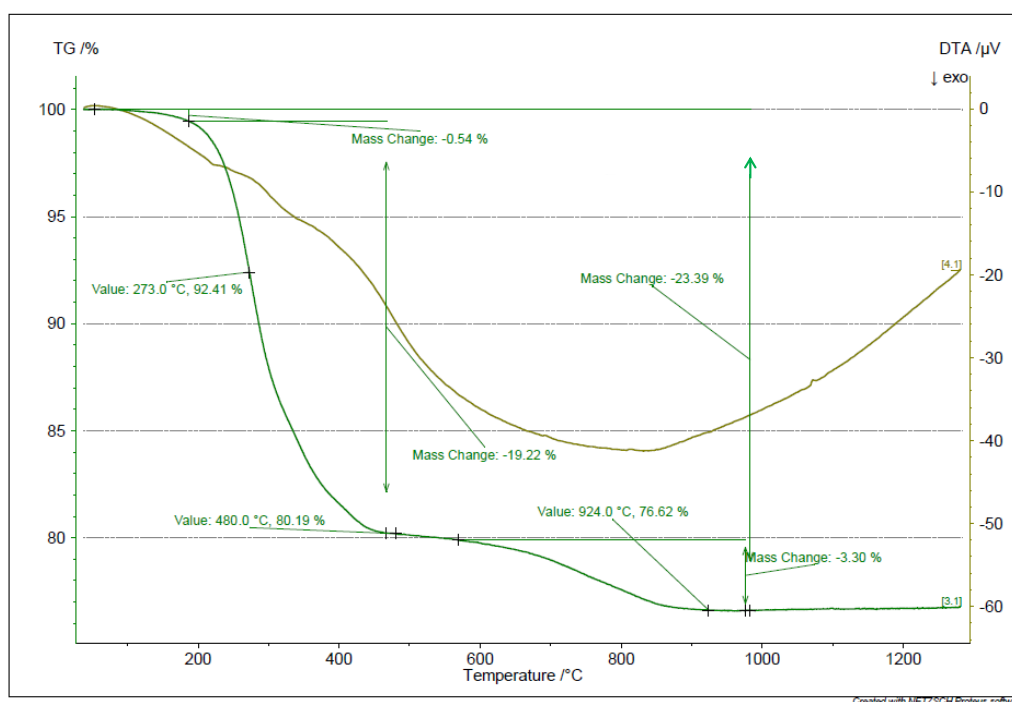
### 3. KATSETULEMUSED JA ARUTELU

Käesolevas töös kasutati tiheda ja poorse SDC elektrolüüdikihi koospaagutamiseks kahte erinevat paagutusprogrammi (Joonis 7). Elektrokeemilised mõõtmised teostati seitsmel ühikrakul, millest kaks valmistati optimeerimata paagutusprogrammiga ning viis termogravimeetriliste mõõtmiste põhjal optimeeritud programmiga.

#### 3.1. Paagutusprogrammi mõju ühikraku füüsikalistele ja elektrokeemilistele omadustele

Bakalaureusetöö üheks eesmärgiks oli hinnata termogravimeetrilise analüüsi tulemuste põhjal optimeeritud paagutusprogrammi mõju poorse elektrolüütmaatriksi struktuurile ja sellest tulenevatele ühikraku elektrokeemilistele omadustele. Paagutusprogrammi mõju hindamiseks valmistati ühikrakud, kasutades kahe erineva paagutusprogrammiga (Joonis 7) tehtud poorseid SDC maatrikseid. Üks paagutusprogrammidest oli koostatud lintvalu meetodil valmistatud SDC toorkile termogravimeetrilise analüüsi tulemuste põhjal, teine paagutusprogramm oli varasemalt laboris kasutusel olnud ning konkreetse materjali jaoks optimeerimata. Paagutusprogrammide erinevuste mõju hindamiseks karakteriseeriti paagutatud SDC poorset maatriksit füüsikaliselt ja lõplikke ühikrakke elektrokeemiliselt.

Lintvalu meetodil valmistatud SDC toorkile termogravimeetrilise analüüsi tulemused on toodud Joonisel 9. Termograviomeetria kõveralt on näha, et temperatuuride vahemikus toatemperatuurist 180 °C-ni toimus esimene vähene massikadu, 0,54 %, mis oli ilmselt tingitud solvendi (etanool ja ksüleen) jääkide aurustumisest (Joonis 9). Kuna massikadu oli väga väikene ning intensiivset auru eraldumist kilest ei toimu, siis suurendati antud temperatuuride vahemikus temperatuuri muutuse kiirust 1 °C-ilt minutis 2 °C-ini minutis, lühendades sellega programmi üldpikkust.



**Joonis 9.** Termograviimeetria kõver lintvalu meetodil valmistatud SDC kile kohta.

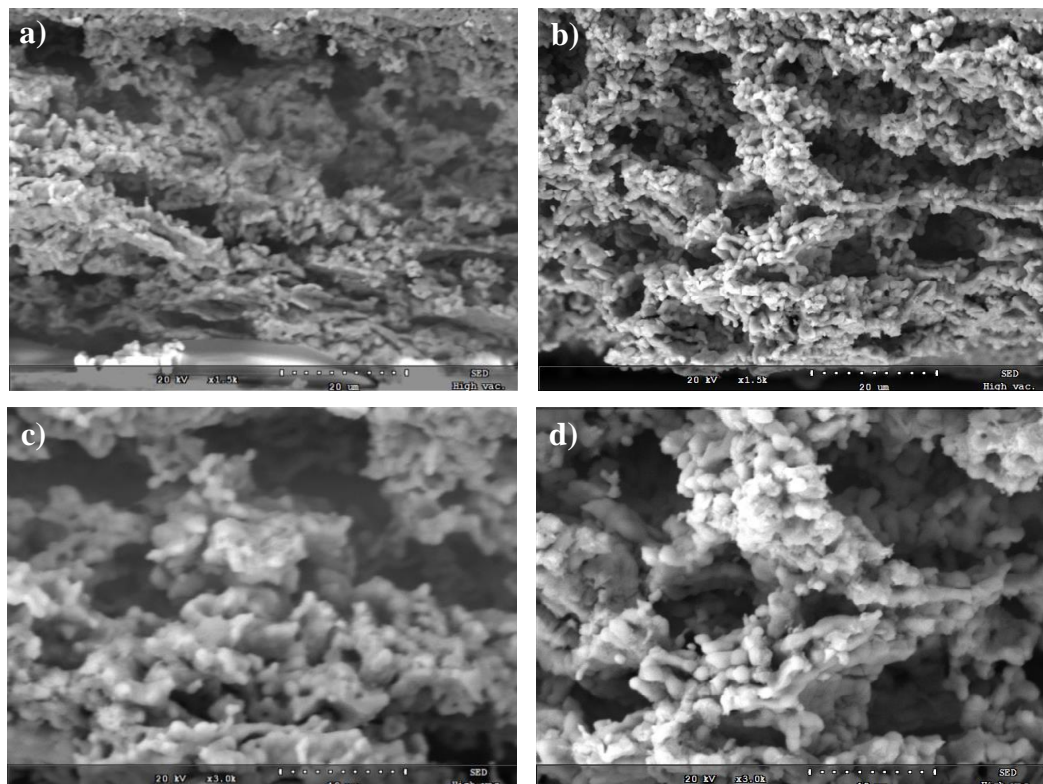
Temperatuuride vahemikus 180 °C-st 480 °C-ni toimub märgatav massi vähenemine, 19,22 %, mis tulenes orgaaniliste ühendite oksüdatiivsest lagunemisest. Liiga kiire orgaaniliste ühendite (sideaine, plastifikaatorid, poori moodustajad) eemaldamine võib põhjustada olulisi struktuuri muutusi paagutusprotsessi käigus, ennekõike põhjustada soovimatut poorsust tihedas elektrolüüdi vahekihis. Selle probleemi vältimiseks vähendati temperatuuri 1 °C-i minutis ning hoiti temperatuuri stabiilsena üks tund 500 °C-i juures, et kõik orgaanilised ühendid jõuaks ära põleda.

Temperatuuride vahemikus 500 °C-st 950 °C-ni toimub mõningane massi vähenemine, 3,30 %. Eelmises temperatuuride vahemikus põlenud orgaanilistest ühenditest võis tekkida puhast süsinikku ning käesoleva etapi massimuutus on tingitud tõenäoliselt selle süsiniku põlemisest. Kuna massimuutus oli selles etapis oluliselt väiksem kui eelmises, siis antud temperatuuride vahemikus suurendati temperatuuri muutuse kiirust 1 °C-ilt minutis 2 °C-ini minutis. Temperatuuri 950 °C hoiti stabiilsena 2 tundi, et kindlustada kogu süsiniku välja põlemine.

Mõõtmisvahendid ei võimaldanud kogu temperatuuride vahemikku 950 °C-st 1500 °C-ni mõõta, seega lõplikuks temperatuuriks termograviimeetrilisel analüüsil jäi 1300°C. Antud vahemikus ei olnud suuremat massi muutust ning võib eeldada, et seda ei toimunud ka kõrgematel temperatuuridel kui 1300 °C. Selles temperatuuride vahemikus

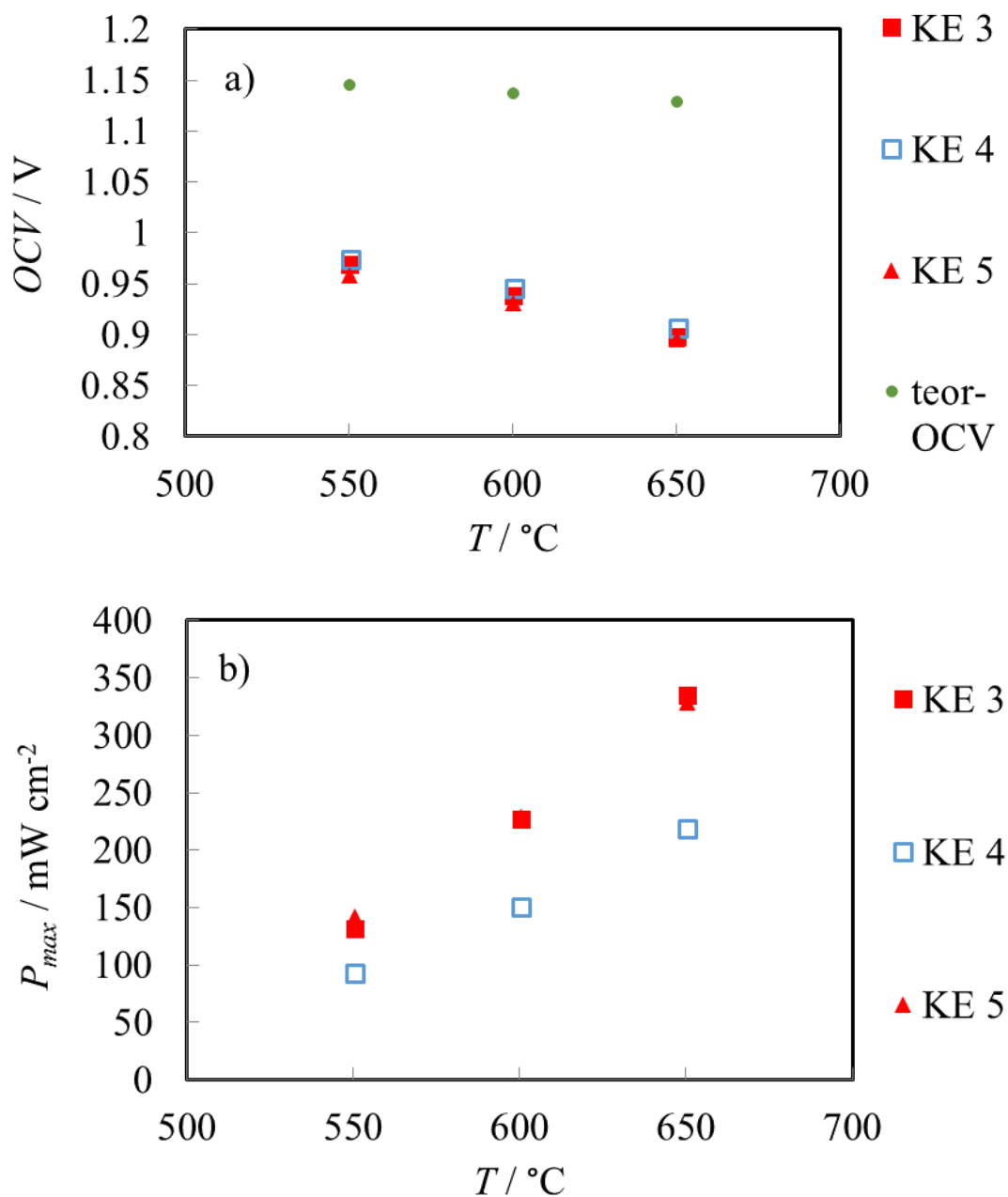
toimus SDC pulbriosakeste paakumine. Võimalikult efektiivseks ja kiireks osakeste paakumiseks suurendati temperatuuri muutuse kiirust 2 °C-lt minutis 5 °C-ni minutis. Paagutustemperatuuri 1500 °C hoiti 5 tundi. Pärast paagutamise lõppu jahutati süsteem kiirusega 2 °C minutis toatemperatuurini, et vältida materjali pragunemist ning võimalikke defekte liiga kiirel temperatuuri muutusel. Modifitseeritud programm oli algprogrammist ajaliselt 47% lühem.

Ennekõike võib erinevus paagutamise temperatuuriprogrammis avaldada mõju ühikraku mikrostruktuurile, mis omakorda võib mõjutada elektrokeemilist käitumist. Erinevusi ühikrakkude mikrostruktuuris uuriti skaneeriva elektronmikroskoobiga (SEM). Joonisel 10 on neli SEM pilti, millel optimeeritud ning optimeerimata paagutamise temperatuuriprogrammiga saadud poorseid SDC maatrikseid võrreldakse kahel suurendusel. On näha, et märgatavaid erinevusi mikrostruktuuris ei ole, mis viitab, et temperatuuriprogrammi optimeerimine ei avaldanud poorsele SDC maatriksi mikrostruktuurile märgatavat mõju. Selle tulemuse põhjal võib eeldada, et sõltuvus paagutusprogrammide ja ühikrakkude elektrokeemilise efektiivsuse vahel samuti puudub.



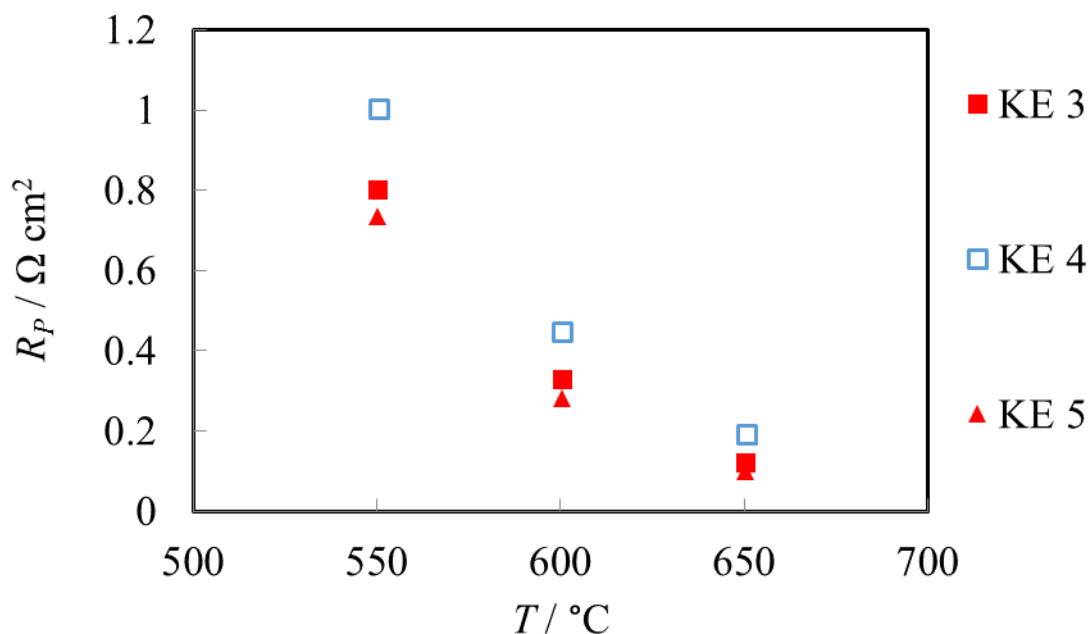
**Joonis 10.** SEM pildid poorsetest SDC maatriksitest mille korral paagutamiseks rakendati paagutamise temperatuuriprogrammi nr. 1: a) ja c), ning paagutamise temperatuuriprogrammi nr. 2: b) ja d).

Joonis 11 võrdleb kolme ühikraku avatud ahela potentsiaali (OCV) teoreetilise avatud ahela potentsiaaliga ja maksimaalse võimsustiheduse ( $P_{\max}$ ) väärtusi kolmel töötemperatuuril. Joonis 12 võrdleb kolme ühikraku summaarse polarisatsioonilise takistuse ( $R_p$ ) väärtusi kolmel töötemperatuuril.



**Joonis 11.** Elementide KE 3, KE 4 ja KE 5 a) avatud ahela potentsiaalid ja teoreetilised OCV-de sõltuvused töötemperatuurist, kütus 97%  $\text{H}_2$ , 3%  $\text{H}_2\text{O}$  b) maksimaalse võimsustiheduse sõltuvused töötemperatuurist, kütus 97%  $\text{H}_2$ , 3%  $\text{H}_2\text{O}$ . Vana programmiga paagutatud element (KE4) on tähistatud siniste sümbolitega, uue programmiga paagutatud elemendid punasega (KE3 ja KE5).





**Joonis 12.** Elementide KE 3, KE 4 ja KE5 polarisatsioonilise takistuse sõltuvused töötemperatuurist, kütus 97% H<sub>2</sub>, 3% H<sub>2</sub>O. Vana programmiga paagutatud element (KE4) on tähistatud siniste sümbolitega, uue programmiga paagutatud elemendid punasega (KE3 ja KE5).

Uue ja optimeeritud paagutusprogrammi kasutuselevõtt ei mõjutanud ühikraku nähtavat mikrostruktuuri (Joonis 10). Optimeeritud paagutusprogramm on võrreldes optimeerimata programmiga 47% lühema ajalise kestvusega. Seetõttu saab uue paagutusprogrammiga ühikraku valmistamise protseduuri lühendada. Ajaline võit tuleb mitmest temperatuurivahemikust, kus temperatuuri muutmise kiirust suurendati, kuid põhiline võit tuleb 1500 °C-lt toatemperatuurile langemise kiirendamises. Kokku väheneb protseduurile kuluv aeg 1100 minutit ehk 18 tundi ja 20 minutit. Selline ahjukasutusaja vähenemine annab olulise elektrienergia kokkuhoiu.

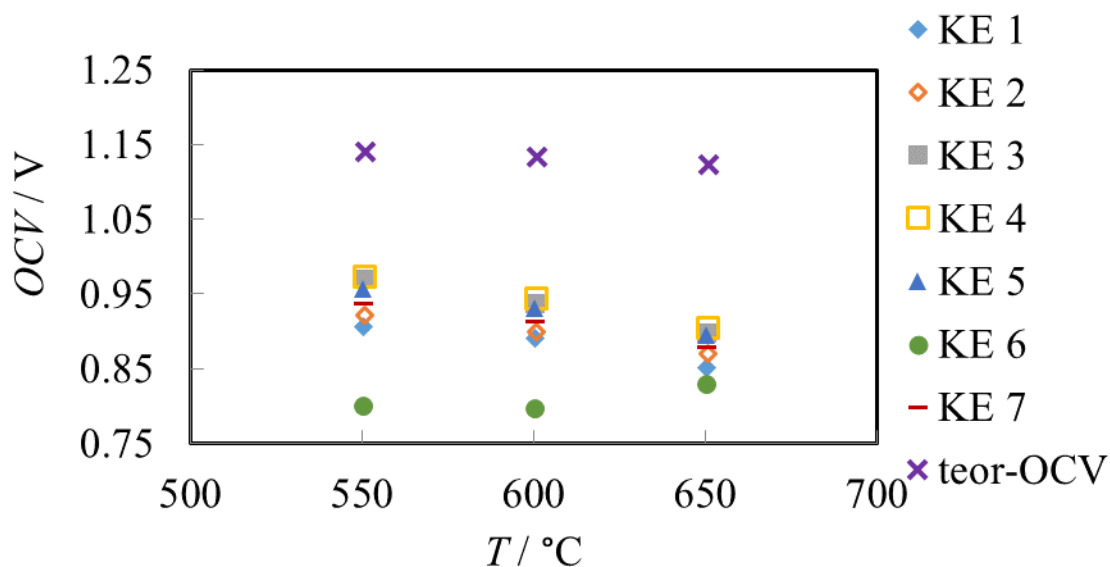
Joonisel 11 on kujutatud elementide KE3, KE4 ja KE5 mõõtmiste andmeid, sest nendel elementidel on väga sarnased infiltreeritud Pd massiprotsendid. Nendest elementidest on KE4 valmistatud optimeerimata paagutusprogrammiga ja KE3 ning KE5 optimeeritud programmiga. Elemendil KE 4 on pisut suurem OCV (Joonis 11a) kui teistel elementidel. Joonistel 11 b ja 12 on näha, et optimeeritud elementide kohta (KE3 ja KE5) mõõdetud takistuste ja võimsuste väärtused on väga sarnased. Ühikrakkude KE3 ja KE5 laenguülekanDETAKISTUSED 550 °C juures on ligikaudu 20% madalamad võrreldes süsteemiga

KE4 ja võimsused sellest tulenevalt proportsionaalselt kõrgemad (Joonis. 11 ja 12). Ilmnes, et optimeeritud paagutusprogrammi abil valmistatud elementidel oli suurem võimsustihedus võrreldes optimeerimata programmi abil valmistatud elemendiga, aga kuna täpselt ühtemoodi tehtud elemente on vähe, et ole võimalik kindlalt väita, et paagutusprogrammi optimeerimine ühikraku elektrokeemilist käitumist aktiivsemaks muudab, vaja on teostada korduskatseid.

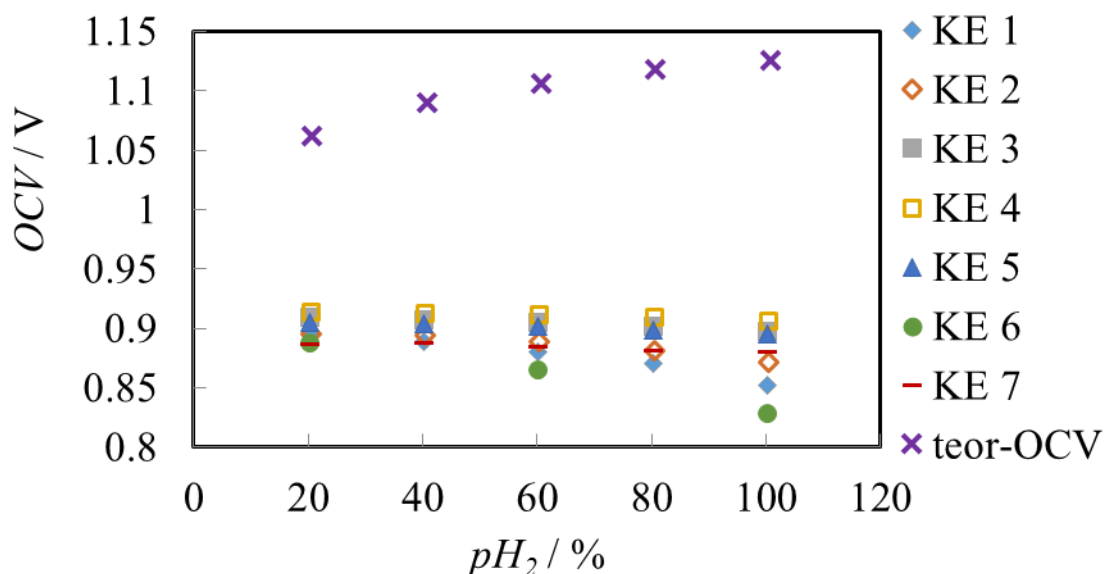
### 3.2. Pd koguse mõju ühikrakkude elektrokeemilisele käitumisele

#### 3.2.1. Elektrokeemiline käitumine vesinikkütuse korral

Joonisel 13 on kujutatud seitsme karakteriseeritud TOKE ühikraku OCV väärtuste sõltuvust töötemperatuurist võrreldes teoreetilise väärtusega kolmel töötemperatuuril. Pd katalüsaatori kogused uuritud ühikrakkudes on toodud tabelis 1. Selgub, et reaalse süsteemi OCV väärtused olid madalamad kui teoreetilised väärtused. Sama efekt on näha ka töötemperatuuril 650 °C erinevatel vesiniku osarõhkudel anoodiruumis (Joonis 14). See nähtus on tingitud asjaolust, et SDC elektrolüütmembraan omab redutseerivas keskkonnas lisaks ioonjuhtivusele ka vähesel määral elektronjuhtivust, mis alandab OCV väärtust reaalses töötingimustes.



**Joonis 13.** Seitsme ühikraku avatud ahela potentsiaali ja teoreetilise OCV sõltuvus töötemperatuurist, kütus 97% H<sub>2</sub>, 3% H<sub>2</sub>O

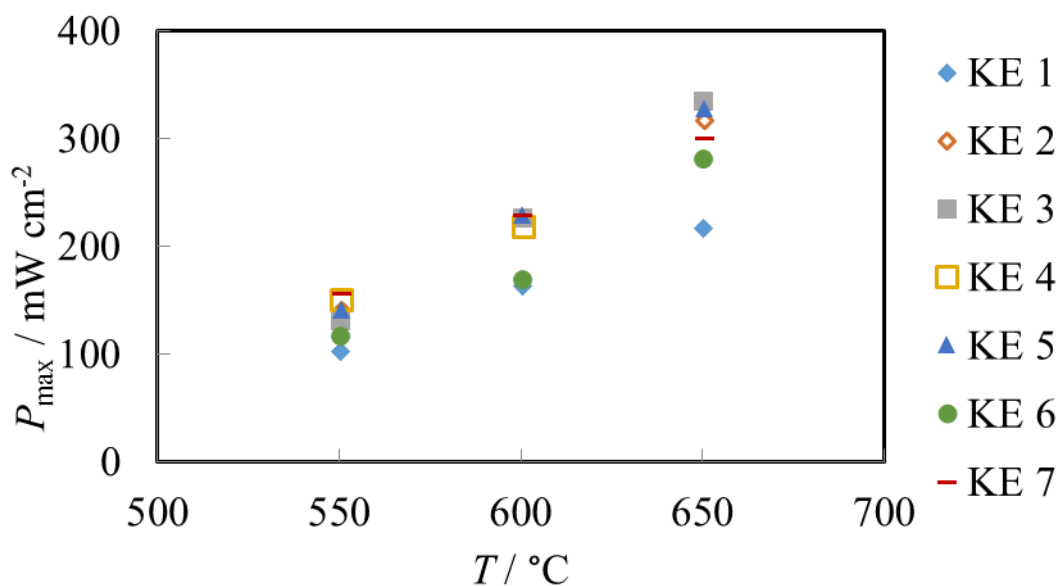


**Joonis 14.** Seitsme ühikraku avatud ahela potentsiaali ja teoreetilise OCV sõltuvus vesiniku osarõhust töötemperatuuril 650 °C

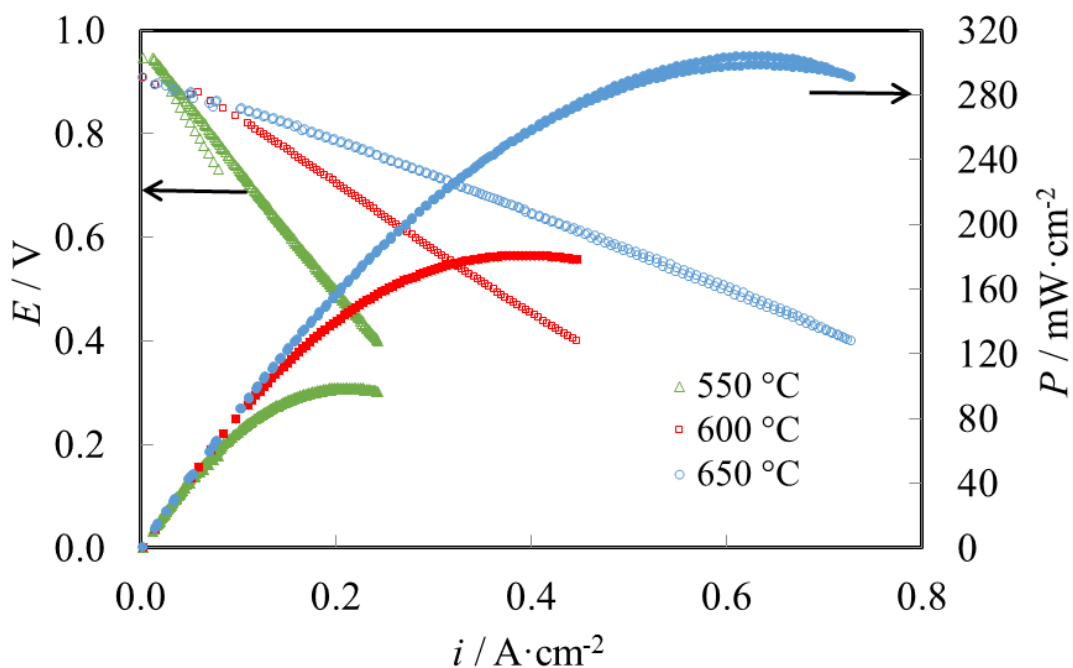
Teistest ühikrakkudest märgatavalt madalam OCV väärtus mõõdeti ühikrakk KE 6 korral, 0.801 V, 0.799 V ja 0.830 V, vastavalt temperatuuridel 550 °C, 600 °C ja 650 °C. Kõikide teiste ühikrakkude OCV väärtused vähenesid kooskõlas teooriaga töötemperatuuri tõustes ning varieerusid omavahel kõikidel töötemperatuuridel alla 0.1 V. Töötemperatuuril 650 °C erinevatel vesiniku osarõhkudel (Joonis 14) ühikrakkude OCV väärtuste erinevus suurenes pisut vesiniku osarõhu tõusuga kütusesegus ja samal ajal keskmine OCV väärtus langes pisut. OCV mõningane langus vesiniku kontentratsiooni suurenemisel on tingitud tiheda membraani elektronjuhtivuse tõusust. Kui ideaalse elektrone mittejuhtiva membraani korral ei mõjuta elektroodi keemiline koostis OCV-d, siis elektronlekkega membraani korral on aktiivsema elektroodiga elemendi OCV kõrgem. Ühikrakkude KE 1, KE 2 ja KE 6 anoodile oli lisatud kõige väiksem kogus Pd katalüsaatorit (Tabel 1) ning antud ühikrakkude OCV väärtused on ka madalaimad.

Kõigi seitsme ühikraku maksimaalne võimsustihedus suurenes töötemperatuuri tõustes (Joonis 15), sest töötemperatuuri tõustes suurenesid massiülekanne ja elektrokeemilise reaktsiooni kiirused elektroodides. Kõikide elektrokeemiliselt karakteriseeritud ühikrakkude  $i$ ,  $E$  kõverad olid analüüsitud töötemperatuuride vahemikus sarnaselt KE 3-e  $i$ ,  $E$  kõveratele (Joonis 16) peaaegu ideaalselt lineaarsed, mis näitab, et limitatsioonid olid valdavalt

oomilised. Vesinikkütuse korral oli ühikrakk KE 3  $P_{\max}$  väärtused temperatuuridel 550 °C, 600 °C ning 650 °C vastavalt 132,4 mW/cm<sup>2</sup>, 227,7 mW/cm<sup>2</sup> ja 336,4 mW/cm<sup>2</sup>.



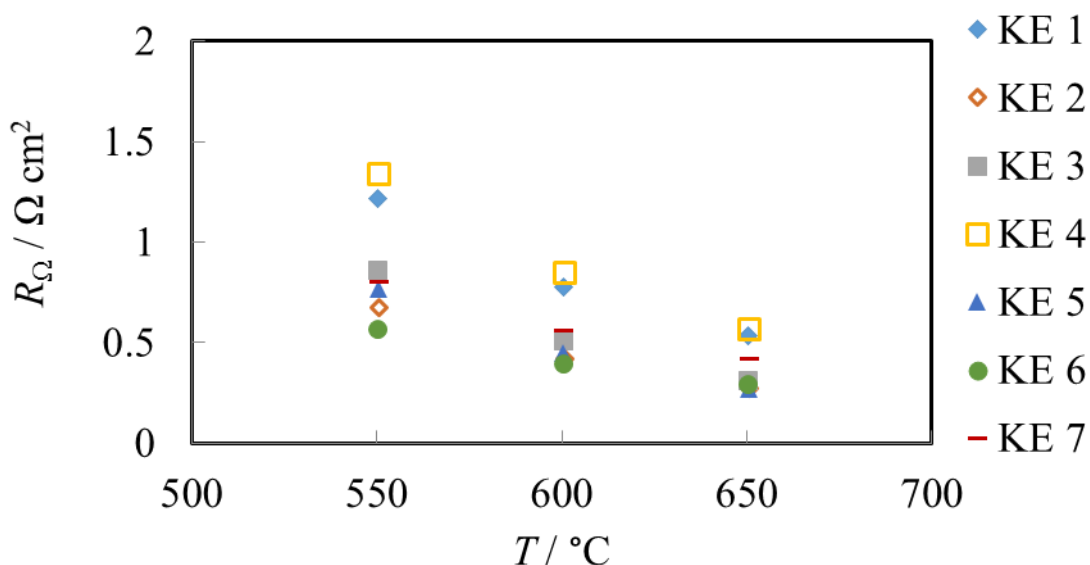
**Joonis 15.** Seitsme ühikraku maksimaalse võimsustiheduse sõltuvus töötemperatuurist, kütus 97% H<sub>2</sub>, 3% H<sub>2</sub>O



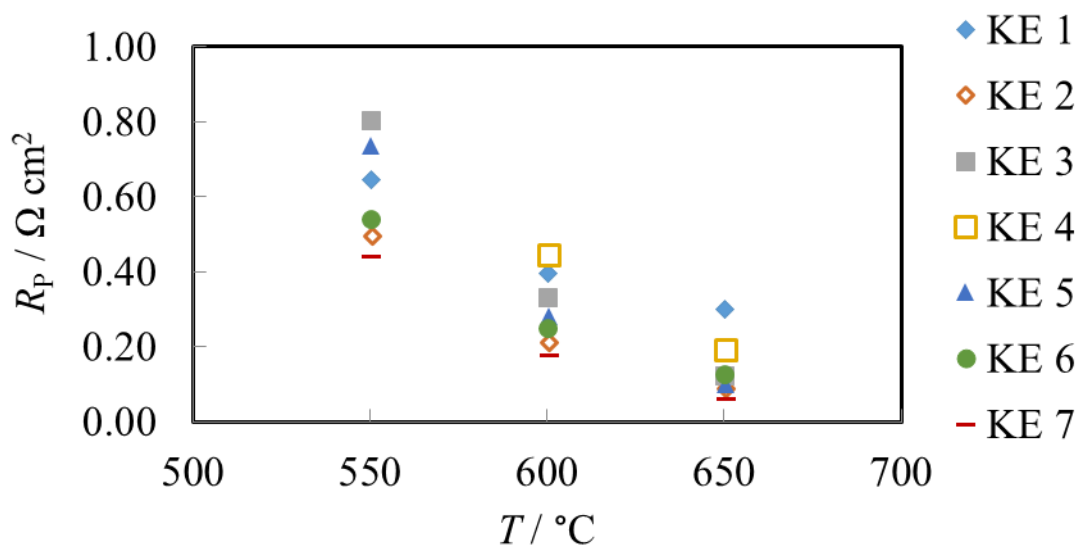
**Joonis 16.** Ühikrakk KE 3 voolutiheduse sõltuvus potentsiaalist ja võimsustiheduse sõltuvus voolutihedusest kolmel töötemperatuuril, kütus 97% H<sub>2</sub>, 3% H<sub>2</sub>O.

Ilmnes, et suurimad võimsustihedused on süsteemidel KE3, KE4 ja KE5 madalaimad võimsustihedused KE 6 ja KE1 korral. Üldine tendents on, et Pd koguse suurendamine parandab võimsustihedust.

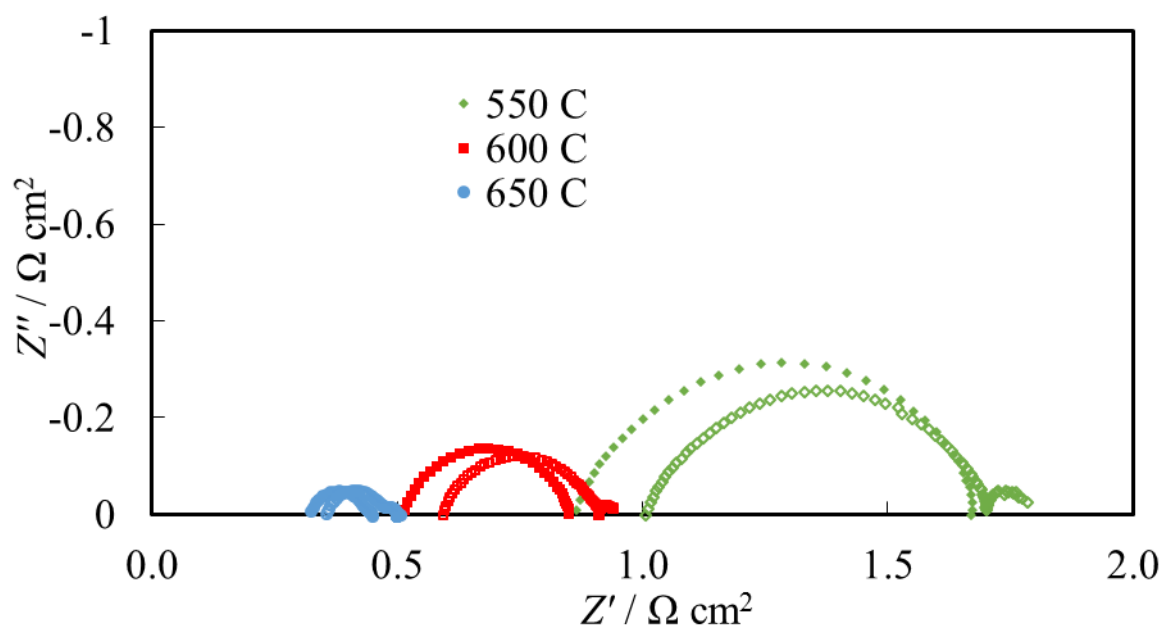
Elektrokeemiliste impedantsspektrite analüüsil selgus ootuspäraselt, et kõigi seitsme ühikraku elektrokeemiline aktiivsus suurenes töötemperatuuriga, st  $R_{\Omega}$  ja  $R_P$  vähenesid (Joonis 17 ja 18). Ühikrakkude KE 1, KE 2 ja KE 6 (madala Pd hulgaga) elektrokeemiline käitumine ei olnud oluliselt halvem võrreldes teiste ühikrakkudega (Joonis 17 ja 18). Sarnaselt ühikrakule KE 3 (Joonis 19) oli impedantsspektritel avatud ahela potentsiaalil mõõtes üks poolkaar, mille telglõik vähenes temperatuuri tõustes, sest sellega kaasnes suurenev ioonjuhtivus ja massiülekanne. Potentsiaalil 0,8 V oli näha lisapoolkaare tekkimist madalsageduslikus piirkonnas, kuid summaarne  $R_P$  väärtus ei sõltunud oluliselt rakendatavast potentsiaalist. Näib, et avatud ahela potentsiaalil mõõdetud ühikrakkude takistused ei ole otseses seoses raku Pd massiprotsendiga, kuna oluliselt mõjutab membraani ja elektroodi juhtivusi selle elektrolüütmaatriksi redutseerituse määr ja sellest tulenev elektronjuhtivus membraanis (Joonise 19). Olulist rolli hakkab mängima redutseerumiskiirus tööpotsiaalilt vabastamisel, poorsus jne.



**Joonis 17.** Seitsme ühikraku oomilise takistuse sõltuvus töötemperatuurist mõõdetud OCV korral, kütus 97% H<sub>2</sub>, 3% H<sub>2</sub>O



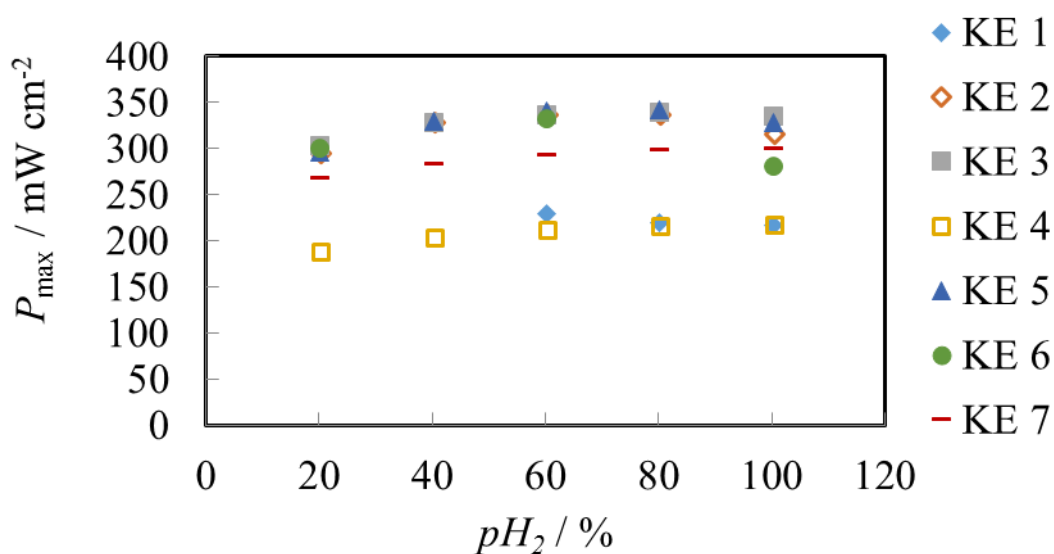
**Joonis 18.** Seitsme ühikraku polarisatsioonilise takistuse sõltuvus töötemperatuurist mõõdetud OCV korral, kütus 97%  $\text{H}_2$ , 3%  $\text{H}_2\text{O}$



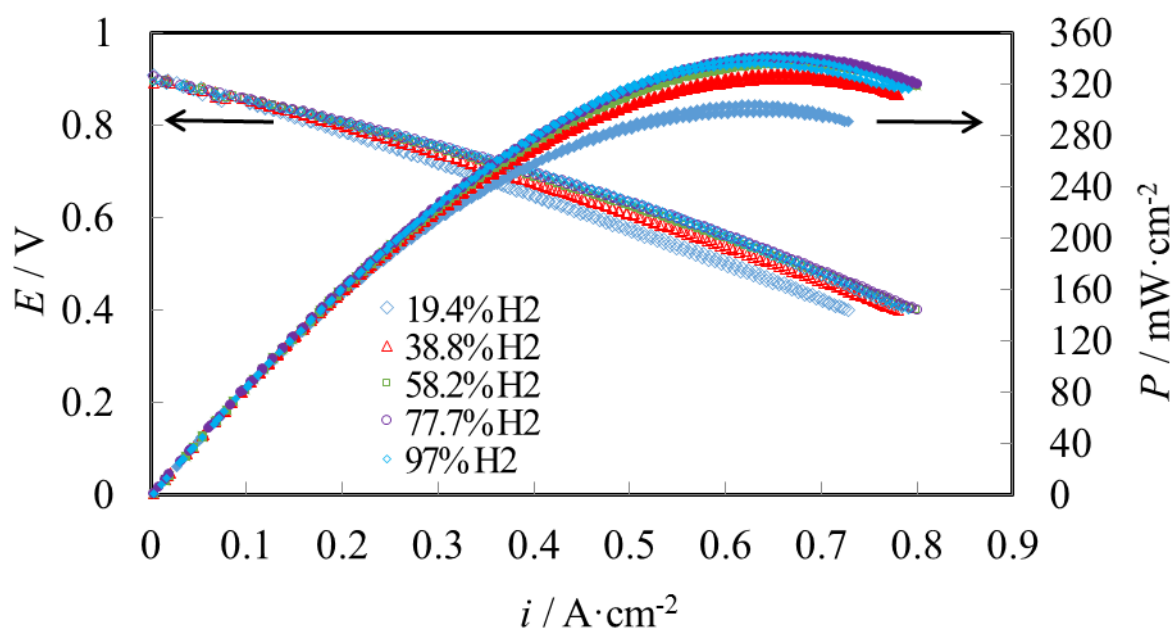
**Joonis 19.** Ühikrakk KE 3 Nyquisti kõverad kolmel töötemperatuuril. Täidetud sümbolid on OCV korral, täitmata sümbolid on 0.8 V potentsiaali korral, kütus 97%  $\text{H}_2$ , 3%  $\text{H}_2\text{O}$ .

Ühikrakkude elektrokeemilise aktiivsuse sõltuvust vesiniku osarõhust kütusesegus analüüsiti 650  $^\circ\text{C}$  juures (Joonis 20, 21, 22). Kõikide ühikrakkude võimsustihedus  $P_{\text{max}}$  suurenes vähesel määral vesiniku osarõhu tõustes kütusesegus (Joonised 20 ja 21). Selgus, et kõrgematel

vesiniku osarõhkudel kütusesegus saavutas  $P_{\max}$  väärtus niinimetatud platoo väärtuse (Joonis 20 ja 21).



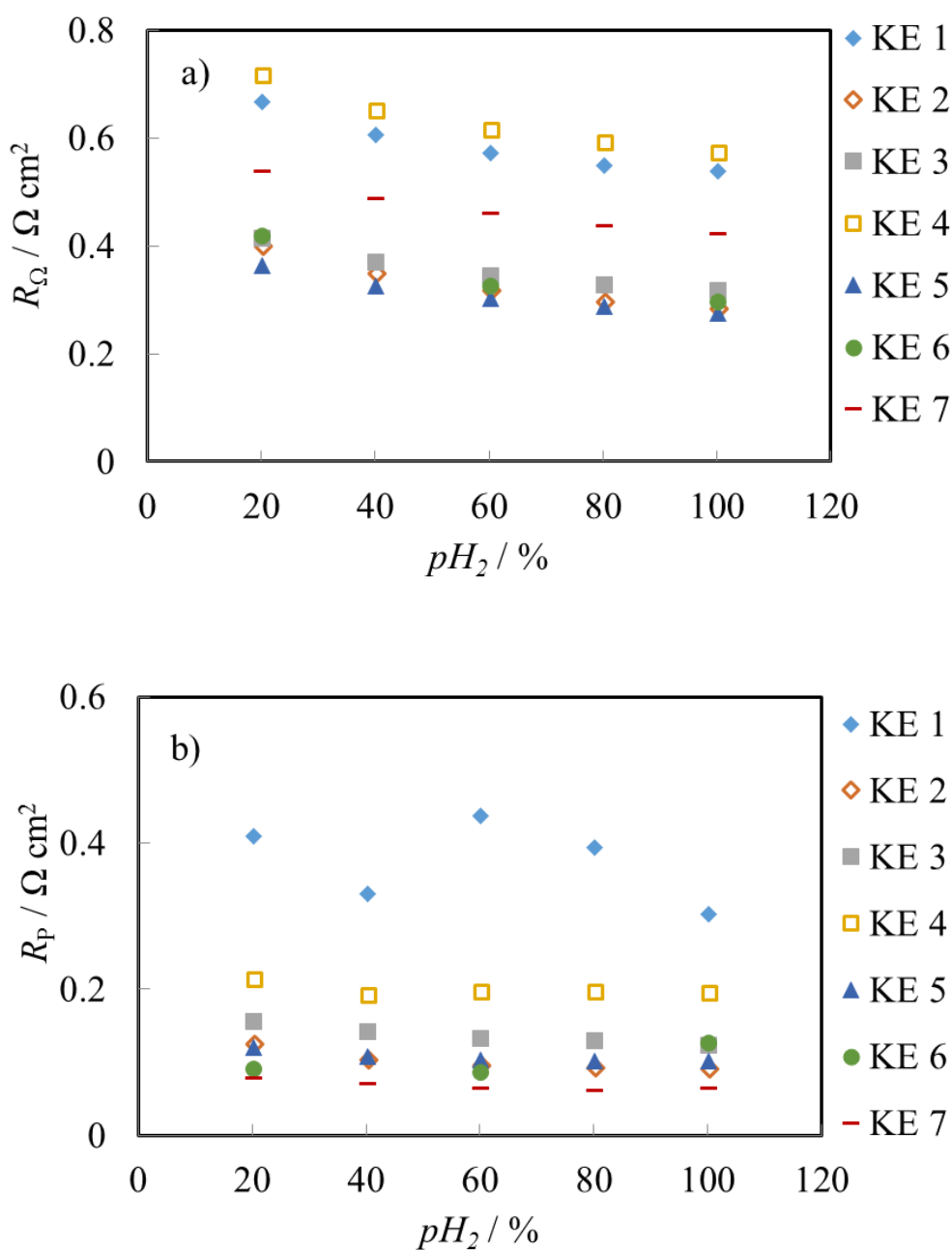
**Joonis 20.** Seitsme ühikraku maksimaalse võimsustiheduse sõltuvus vesiniku osarõhust töötemperatuuril 650 °C



**Joonis 21.** Ühikraku KE 3 voolutiheduse sõltuvus rakupotentsiaalst ja võimsustiheduse sõltuvus voolutihedusest temperatuuril 650 °C erinevatel vesiniku osarõhkudel .

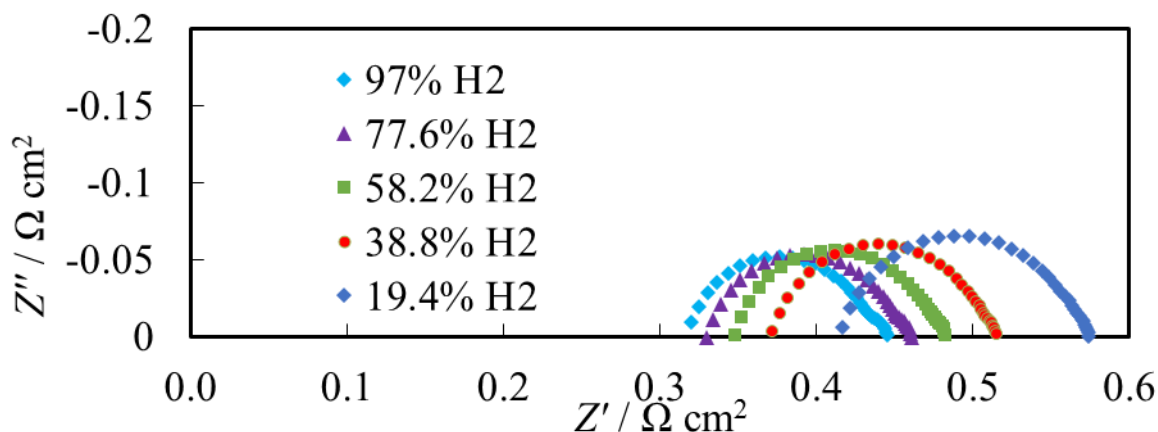
Samas  $R_p$  (vähemalt aktiivsemate elementide korral) praktiliselt ei sõltunud vesiniku osarõhust kütusesegus (Joonis 22).

Parima võimsustihedusega ja väikseimate takistustega impedantsanalüüsist olid elemendid KE3 ja KE5 (Joonis 21, 22 ja 23), mille korral oli Pd –katalüsaatori kogus suurim. Samas, KE4, mille puhul kasutati samuti suurt Pd kogust, aga paagutusprogramm oli optimeerimata, andis madalaimad võimsustihedused ja kõrgeimad oomilised takistused.





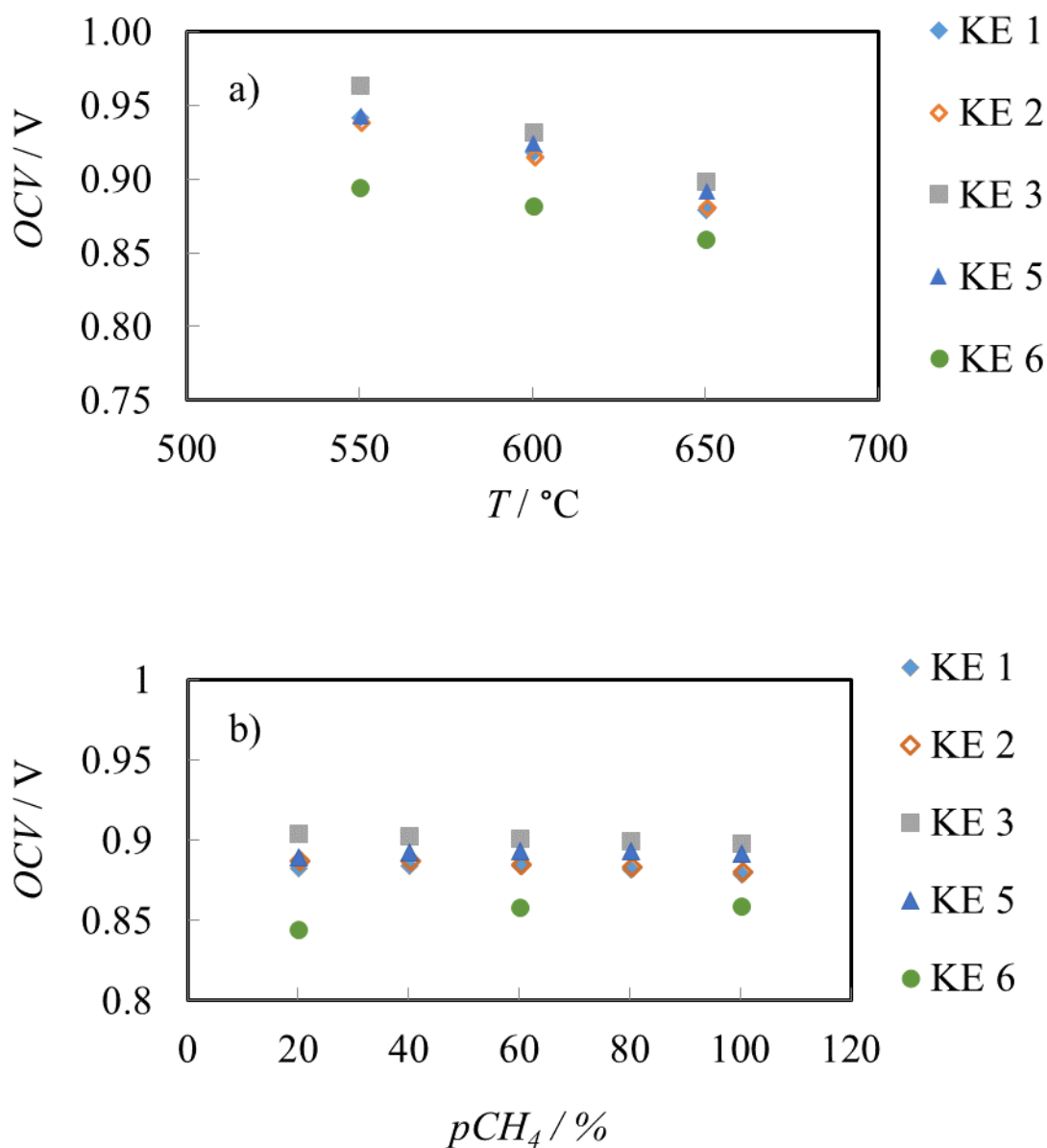
**Joonis 22.** a) Seitsme ühikraku oomilise takistuse sõltuvus vesiniku osarõhu mõjust OCV korral, töötemperatuuril 650 °C b) Seitsme ühikraku polarisatsioonilise takistuse sõltuvus vesiniku osarõhu mõjust OCV korral, töötemperatuuril 650 °C



**Joonis 23.** Ühikrakk KE 3 Nyquisti kõver viiel erineval vesiniku osarõhul, OCV korral, töötemperatuuril 650 °C

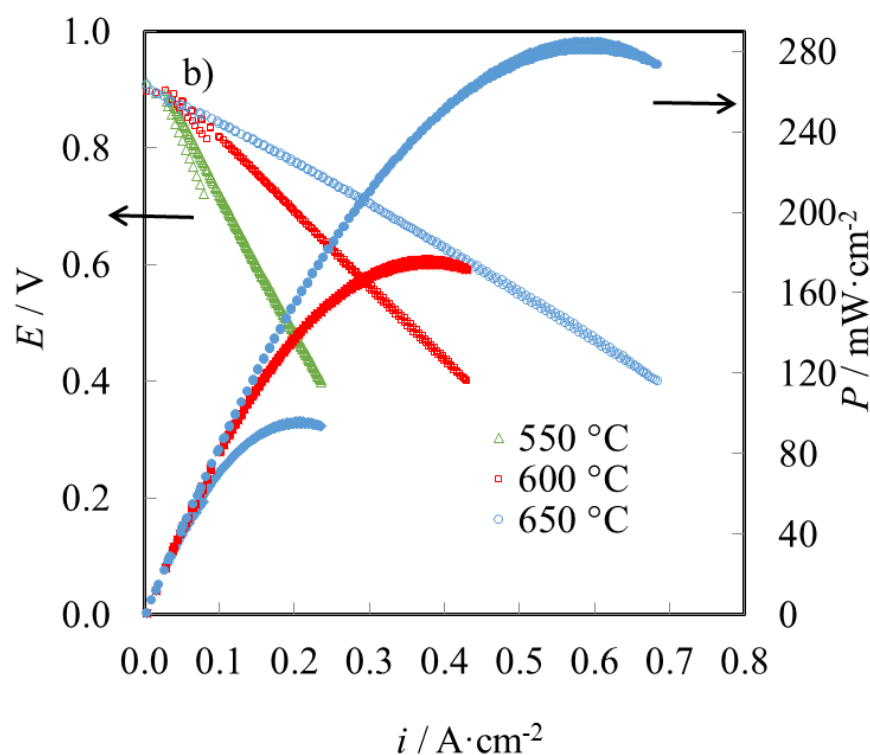
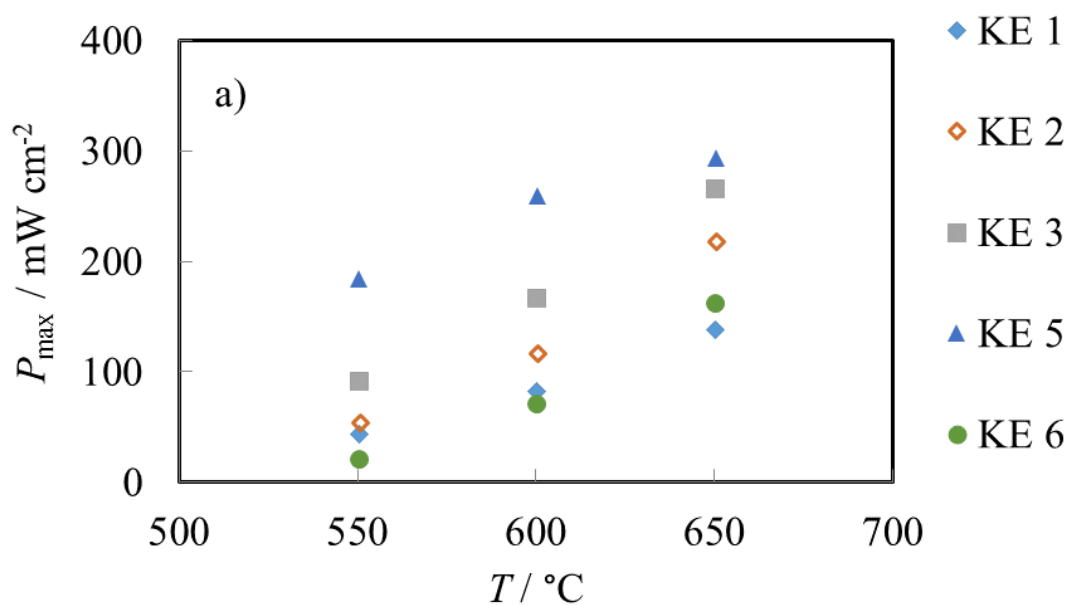
### 3.2.2. Elektrokeemiline käitumine metaankütuse korral

Teistest ühikrakkudest märgatavalt madalam OCV väärtus mõõdeti ühikrakk KE 6 korral (Joonis 24a), 0.894 V, 0.883 V ja 0.860 V, vastavalt temperatuuridel 550 °C, 600 °C ja 650 °C. Ühikraku KE 6 OCV väärtused erinevatel metaani osarõhkudel, töötemperatuuril 650 °C, on samuti teistest ühikrakkudest madalamad (Joonis 24b). Ühikrakkude OCV väärtustel ei ole töötemperatuuril 650 °C metaani osarõhu muutmisel selget trendi. Töötemperatuuri suurenedes ühikrakkudel OCV väärtused vähenevad. Termodünaamiliselt peaks avatud ahela potentsiaal metaani korral olema temperatuurist sõltumatu. See tähendab, et joonisel 24 a nähtav temperatuurisõltuvus on tingitud sellest, et membraan redutseerub ja muutub osaliselt elektronjuhtivaks mis tingib kütuseelemendi osalise lühistumise.



**Joonis 24.** a) Viie ühikraku avatud ahela potentsiaali sõltuvus töötemperatuurist, kütus 97%  $\text{CH}_4$  ja 3%  $\text{H}_2\text{O}$  b) Viie ühikraku avatud vooluahela potentsiaali sõltuvus metaani osarõhust töötemperatuuril 650  $^\circ\text{C}$

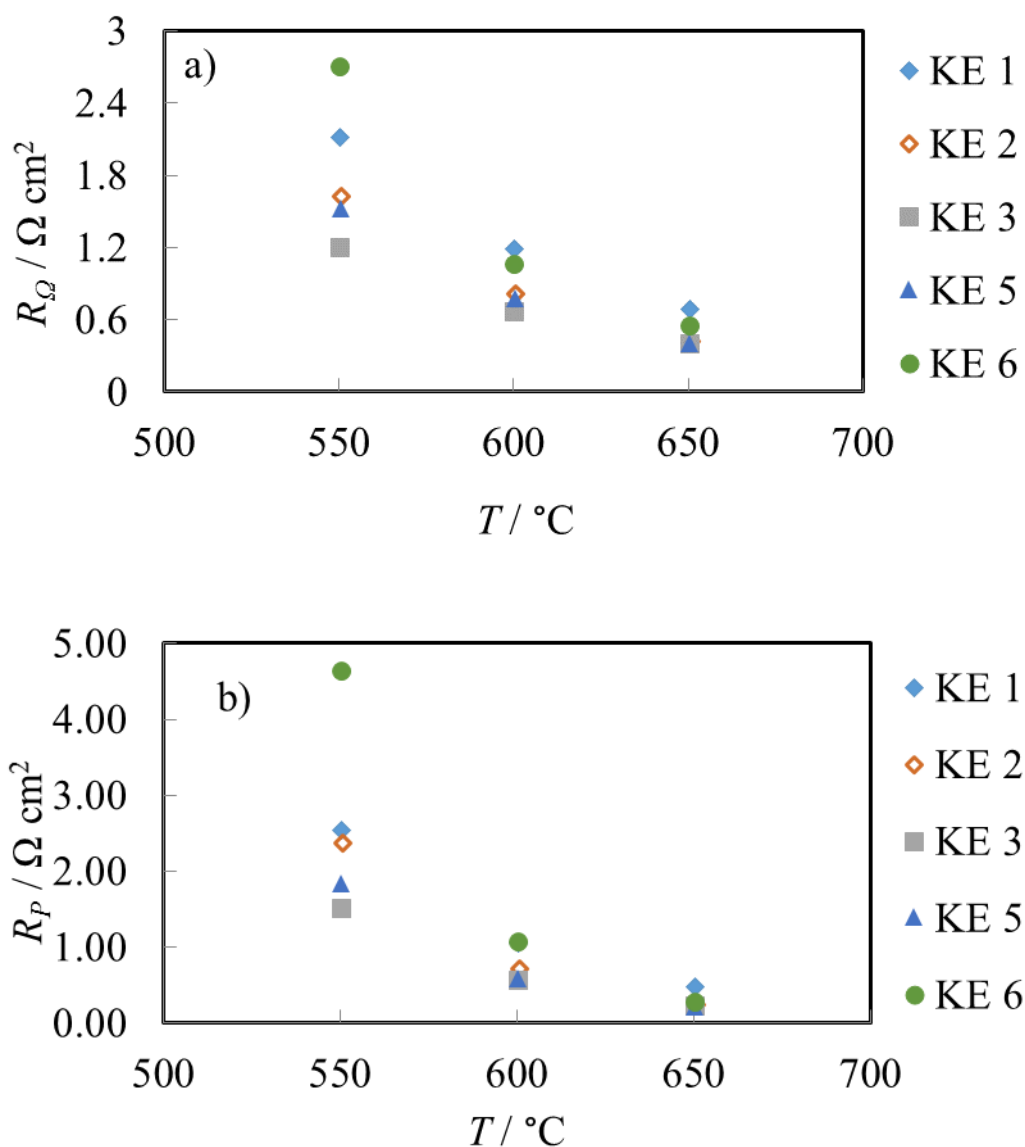
Nagu ka vesinikkütuse korral suurenes kõigi viie ühikraku maksimaalne võimsustihedus töötemperatuuri tõustes (Joonis 25, 26 ja 27). Ühikrakk KE 5 võimsustihedused on teistest ühikrakkudest märgatavalt suuremad. Ühikrakkude maksimaalne võimsustihedus suureneb metaani osarõhu suurenedes (Joonis 28). Nagu ka vesinikkütuse korral kõigi viie ühikraku elektrokeemiline aktiivsus suurenes töötemperatuuriga.



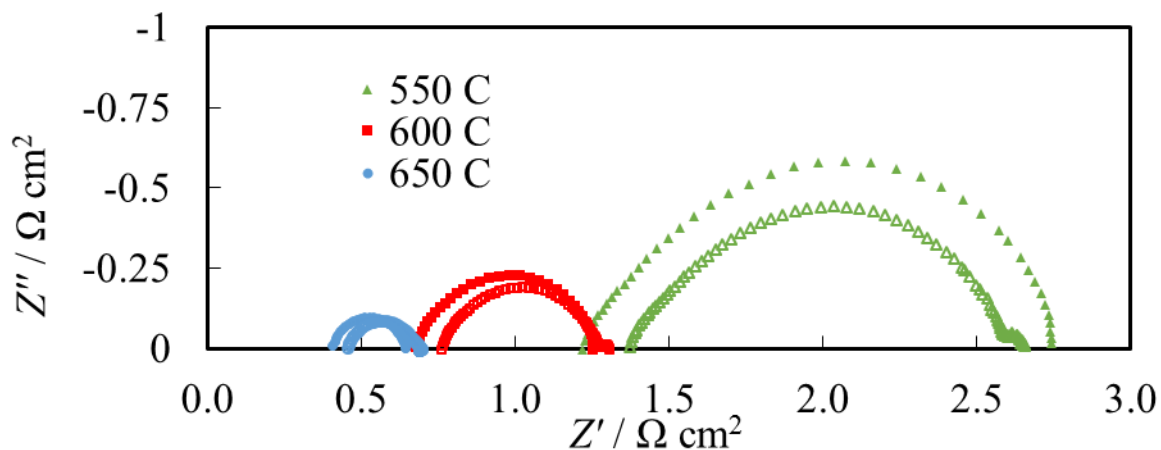
**Joonis 25.** a) Viie ühikraku maksimaalse võimsustiheduse sõltuvus töötemperatuurist, kütus 97% CH<sub>4</sub> ja 3% H<sub>2</sub>O b) Ühikraku KE 3 voolutiheduse sõltuvus potentsiaalst ja võimsustiheduse sõltuvus voolutihedusest kolmel erineval temperatuuril, kütus 97% CH<sub>4</sub> ja 3% H<sub>2</sub>O

Ühikrakkude elektrokeemilise aktiivsuse sõltuvust metaani osarõhust kütusesegus analüüsiti 650 °C juures (Joonis 28). Kõikide ühikrakkude  $P_{\max}$  suurenes vähesel määral metaani osarõhu tõustes kütusesegus..

Ühikrakkude oomilised ja polarisatsioonilased takistused vähenevad töötemperatuuri suurenedes 97% metaankütuse korral, sest massiülekanne kiirus ja elektrokeemilise reaktsiooni kiirus elektrodil suurenevad (Joonis 26 a ja b). Samuti suureneb temperatuuri tõustes elektrolüütmaatriksi redutseeritus ja elektronjuhtivus.

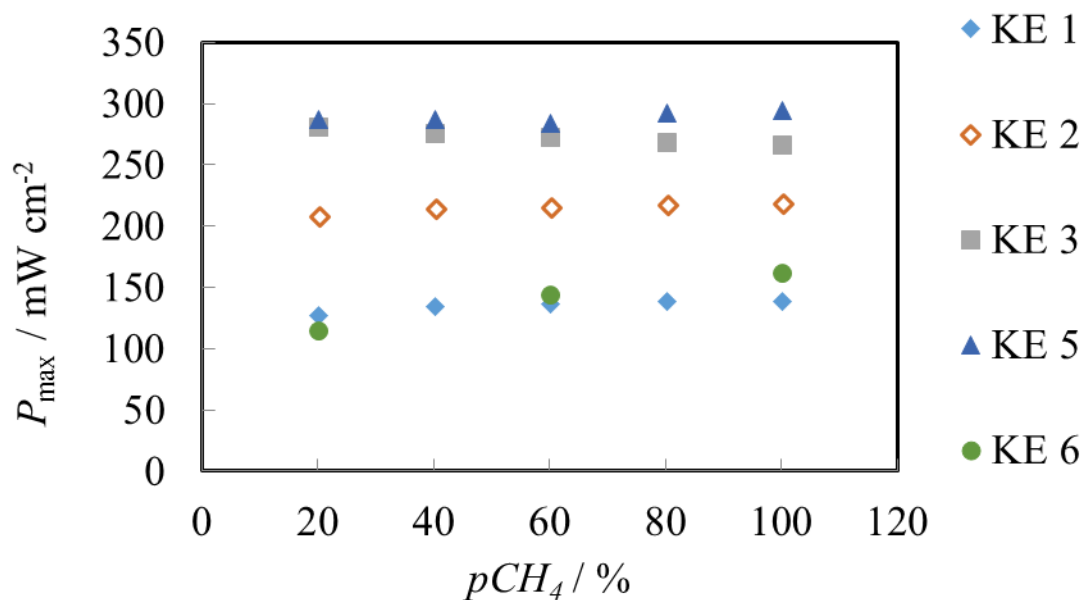


**Joonis 26.** a) Viie ühikraku oomiline takistus kolmel temperatuuril mõõdetud OCV korral, kütus 97%  $\text{CH}_4$  ja 3%  $\text{H}_2\text{O}$  b) Viie ühikraku polarisatsiooniline takistus kolmel temperatuuril mõõdetud OCV korral, kütus 97%  $\text{CH}_4$  ja 3%  $\text{H}_2\text{O}$



**Joonis 27.** Ühikrakk KE 3 kohta Nyquist kõver kolmel erineval temperatuuril mõõdetud OCV korral, täidetud sümbolid on OCV korral, täitmata sümbolid on 0.8 V potentsiaali korral, kütus 97% CH<sub>4</sub> ja 3% H<sub>2</sub>O

Iga ühikraku maksimaalne võimsustihedus ei varieeru metaani osarõhu muutusel eriti tugevalt, kuid ühikrakkudel on omavahel suured võimsustiheduse erinevused (Joonis 28). Väike võimsustiheduse sõltuvus kütuse osarõhust näitab, et summasest protsessi ei limiteeri olulisel määral kütuse massitransport.



**Joonis 28.** Viie ühikraku maksimaalse võimsustiheduse sõltuvus metaani osarõhu mõjust töötemperatuuril 650 °

### 3.2.3. Infiltreerimismeetodi võimalikud weakohad, mis vähendavad reprodutseeritavust

Infiltreerimise protseduuri võib jaotada etappideks: elektrolüüdimaatriksi valmistamine, infiltreerimine ja elektroodi töötlemine.

Ühikrakud infiltreeriti süstlaga ning kasutati sama lahust. Lahus võib infiltreerimisel ebaühtlaselt jaotuda. Lahuse ebaühtlane jaotumine viib kuivanud soolade ebaühtlase jaotuseni poorses maatriksis. Lahuse ebaühtlane jaotus ei keskmistu üle elektroodi pinna väga hästi, kuna elektrood on küllalt pisike. Suuremate elektroodide korral leiaks ilmselt aset keskmistumine üle pinna.

Elektrokeemilisteks mõõtmisteks kasutati sama mõõtesüsteemi ja aparatuuri, mille veaprotsent on võrdlemisi väike (1-5%, sõltuvalt impedantsi sagedusest).

Mõõtmise käigus võib ühikrakk kahjustuda (tekkida pragu membraani jne) ning selle tõttu algsest erineva tulemuse anda.

## KOKKUVÕTE

Käesoleva töö eesmärkideks oli valmistada infiltreerimise meetodil tahkeoksiidne  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$  (LSC) |  $\text{Sm}_{0.15}\text{Ce}_{0.85}\text{O}_{2-\delta}$  (SDC) |  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{VO}_{3-\delta}$  (LSV) kütuseelemendi ühikrakk ja uurida kahe erineva paagutamise temperatuuriprogrammi ning erinevate Pd-katalüsaatori koguste mõju ühikraku elektrokeemilistele omadustele.

Tape casting meetodil valmistati tihe SDC elektrolüüdikile ja poorimoodustajaga SDC elektrolüüdikile, mis omavahel lamineeriti ja seejärel paagutati. Elektrolüüdimaatriksisse infiltreeriti ~20 massiprotsenti LSV anoodimaterjali. Anoodi katalüütilise aktiivsuse tõstmiseks lisati 5 massiprotsenti  $\text{CeO}_2$  ja varieeriti Pd massiprotsenti. Katoodimaterjal oli LSC, mida infiltreeriti ~30 massiprotsenti poorsesse SDC struktuuri. Tsüklilised voltamperogrammid ja impedantspektrid mõõdeti töötemperatuuridel 550°C, 600°C ja 650°C. Kütustena kasutati veega niisutatud vesinikku (3% $\text{H}_2\text{O}$ ) ja metaani (3% $\text{H}_2\text{O}$ ) erinevates segudes argooniga.

Skaneeriva elektronmikroskoobiga läbi viidud mikrostruktuuri analüüs näitas, et optimeeritud temperatuuriprogrammiga paagutamine ei mõjuta eriti märkimisväärselt raku struktuurseid omadusi. Seevastu tsüklilised voltamperogrammid ja impedantspektrid näitasid erinevust optimeeritud ja optimeerimata programmi järgi tehtud elektrolüütmaatriksite korral. Optimeeritud programmi kasutades saadi suurema võimsustihedusega kütuseelemendid. Esialgseid andmeid oleks vaja kinnitada korduskatsetega. Optimeeritud programm oli võrreldes algsega lühem 18 tundi ja 20 minutit, mis tähendab kõrgetemperatuurse töötluse korral märkimisväärselt energiasäästu elementide tootmisel.

Käesolevas töös leiti, et suurima võimsustihedusega elemendid saadi suurima Pd koguse infiltreerimisel poorsesse struktuuri ja madalaima võimsustiheduse andis väikseima Pd kogusega infiltreeritud elektrood. Esines ka kõrvalekaldeid üldisest tendensist, mille põhjuseks on ilmselt halb reprodutseeritavus elektroodide infiltreerimisel poorsesse maatriksisse.

## **TÄNUAVALDUSED**

Töö autor tänab enda juhendajaid Tartu Ülikooli Füüsikalise keemia vanemteadurit Gunnar Nurka ja teadurit Kadi Lillmaad, kelle nõuannete toel käesolev töö valmis. Tänatakse ka Dr Silver Seppa retsenseerimise vaeva eest.



## KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU

1. S. Singhal, K. Kendal, High temperature solid oxide fuel cells: fundamentals, design and applications, Elsevier, Oxford, 2003
2. John T. S. Irvine, Paul Connor, Solid Oxide Fuels Cells: Facts and Figures, Springer, London, 2013
3. K. Huang, J. B. Goodenough, Solid Oxide Fuel Cell Technology: Principles, Performance and Operations, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, 2009
4. <http://evworld.com/news.cfm?newsid=318>
5. <http://www.bloomenergy.com/>
6. S. Primdahl, Nickel/yttria-stabilised zirconia cermet anodes for solid oxide fuel cells, University of Twente, (1999)
7. S. Zha, Z. Cheng, M. Liu, Sulfur Poisoning and Regeneration of Ni-Based Anodes in Solid Oxide Fuel Cells, J. Electrochem. Soc., **154**, B201-B206 (2007)
8. K. Tamm, Synthesis and characterization of the micro-mesoporous anode materials and testing of the medium temperature solid oxide fuel cell single cells, University of Tartu Press, 2013
9. Raymond J. Gorte, Advances in Materials for Solid Oxide Fuel Cells, Material Matters, **5**, 90-93 (2010)
10. S. McIntosh, Raymond J. Gorte, Direct hydrocarbon solid oxide fuel cells, Chemical Reviews, **104**, 4845-4865 (2004)
11. N.G. Minh, T. Takahashi, Science and Technology of Ceramic Fuel Cells, Elsevier, Amsterdam, 1995
12. E. Barsoukov, J. R. MacDonald, Impedance Spectroscopy Theory, Experiment and Applications, John Wiley & Sons, New Jersey, 2005
13. Mohamed N. Rahaman, Sintering of Ceramics, CRC Press, New York, 2008

## SUMMARY

In this study solid oxide fuel cell (SOFC)  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$  (LSC) |  $\text{Sm}_{0.15}\text{Ce}_{0.85}\text{O}_{2-\delta}$  (SDC) |  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{VO}_{3-\delta}$  (LSV) single cells has been prepared using infiltration method. Influence of the thermal treatment program on cell performance and influence of Pd catalyst amount to the electrochemical activities of the cells has been investigated.

Dense SDC electrolyte film and porous SDC electrolyte films have been prepared by tape casting method, followed by the lamination of the films and co-sintering. ~20wt% of LSV anode and ~30wt% of LSC cathode material were infiltrated into the porous SDC scaffolds. To enhance the catalytic activity of the anode, 5wt%  $\text{CeO}_2$  and varied amounts of Pd were deposited onto the porous electrode structure as promoters. Electrochemical activity of the cells at working temperatures of 550°C, 600°C and 650°C were studied using cyclic voltammetry and electrochemical impedance methods. Humidified (3% $\text{H}_2\text{O}$ ) hydrogen and methane mixtures with argon were used as fuels.

The scanning electron microscope shows no visible changes of the microstructure because of modifications in thermal treatment program. However, the cyclic voltamperometry and impedance spectroscopy show differences between cells made with the optimized program compared to cells made with the unoptimized program. Using the optimized program resulted in the cells having a higher power density. Additional testing is required to confirm the preliminary data. The optimized program is 18 hours and 20 minutes shorter than the former program which results in a substantial saving in energy use during the high temperature processing in the cell manufacturing.

In the present study, it was found that the cells with the largest amount of Pd infiltrated into the porous structure had the highest power density and the cells with the smallest amount of Pd had the lowest power density. There were deviations from the overall tendency, which were probably caused by the poor reproducibility of infiltrating electrodes to a porous matrix.

## **Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks**

Mina, \_\_\_\_\_ Martin Kooga \_\_\_\_\_,  
(*autori nimi*)

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose  
Tahkeoksiidsete kütuseelementide valmistamine infiltreerimismeetodil: paagutusprogrammi  
optimeerimine ning valmistatud tahkeoksiidsete kütuseelementide ühikrakkude  
elektrokeemiline karakteriseerimine \_\_\_\_\_,  
(*lõputöö pealkiri*)

mille juhendajad on \_\_\_\_\_ Gunnar Nurk ja Kadi Lillmaa  
\_\_\_\_\_,  
(*juhendaja nimi*)

- 1.1.reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
- 1.2.üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.
2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus 06.06.2018